

Étude de l'électrode sélective au plomb et ses applications

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur en sciences chimiques

par

Claude BIRRAUX
—
d'Annemasse (France)

Thèse No 1798



Juris Druck + Verlag Zürich

1977
—

Étude de l'électrode sélective au plomb et ses applications

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Claude BIRRAUX
d'Annemasse (France)

Thèse No 1798



Juris Druck + Verlag Zürich
1977

La faculté des sciences , sur le préavis de Messieurs
W. HAERDI , professeur ordinaire et directeur de thèse ,
M. MARCANTONATOS , professeur assistant (Département de chimie
minérale et analytique) , J.-C. LANDRY , chargé de cours
(Institut d'Hygiène - Genève) et P. LAURENT (Directeur de la
recherche agronomique - Thonon) , autorise l'impression de
la présente thèse , sans exprimer d'opinion sur les propositions
qui y sont énoncées .

Genève , le 24 janvier 1977

Le Doyen :

Jean MULLER

Thèse n° 1798



ISBN 3 260 04370 5

Ce travail a été effectué dans les laboratoires du
Département de Chimie Analytique , Minérale et Appliquée de
l'Université de Genève .

Je tiens à exprimer ma gratitude au Professeur W. HAERDI,
Directeur de ce Département , au Professeur D. MONNIER et au
Docteur J.C. LANDRY pour l'intérêt constant qu'ils ont
manifesté pour ce travail , les conseils et les encouragements
qu'ils n'ont cessé de me prodiguer .

Je remercie les Professeurs P. LAURENT et M. MARCANTONATO
d'avoir aimablement accepté de faire partie du jury .

Je remercie enfin tous ceux ,et en premier lieu mes collègues
de laboratoire , qui ,d'une manière ou d'une autre ont contribué
au bon achèvement de ce travail .



Digitized by the Internet Archive
in 2026

La véritable science enseigne par dessus tout ,
à douter et à être ignorant .

M. de UNAMUNO , Le sens tragique de la vie

TABLE DES MATIERES

Avant propos	1
I ETUDE DE L'ELECTRODE SELECTIVE AU PLOMB	2
1.Bibliographie	2
1.1.Electrode à membrane imprégnée de PbS	2
1.2.Membrane en céramique	3
1.3.Membranes hétérogènes	5
1.4.Membranes aux sulfures dits insolubles	6
1.5.Membrane solide "Selectrode"	6
1.6.Membranes aux sélénure et tellure de plomb	7
1.7.Micro électrode solide	7
1.8.Membrane liquide aux dithizonates de métaux	8
1.9.Membrane composée de sels de radicaux organiques	9
1.10.Membrane liquide Orion	9
2.Appareillage et réactifs	10
3.La réponse de l'électrode	10
3.1.Théorie	10
3.2.Principe de l'étalonnage par méthode directe	12
3.3.Principe de l'étalonnage par méthode des ajouts	12
3.4.Résultats des étalonnages	12
3.5.Limite de sensibilité	15
3.5.1.La solubilité de la membrane, phénomène limitatif de la sensibilité de l'électrode?	15
a)Théorie	15
b)Résultats	16
3.5.2.L'adsorption à la surface de la membrane, phénomène limitatif de la sensibilité de l'électrode?	16
a)Théorie	16
b)Principe de la méthode expérimentale	18
c)Résultats	19
d)Calcul des paramètres et discussion	20

II APPLICATION DE L'ELECTRODE SELECTIVE AU PLOMB A LA

DETERMINATION DE CONSTANTES D'EQUILIBRE	22
1. Bibliographie	22
1.1. Etude de complexes en milieu sulfate	22
1.2. Complexes mixtes en milieu halogénure	22
1.3. Titration de l'ion sulfate	23
1.4. Micro et semi micro dosage du soufre dans les composés organiques	23
1.5. Dosage de l'oxalate	23
1.6. Dosage du phosphate	24
1.7. Dosage du SO_2 dans les gaz	24
1.8. Titration potentiométrique de divers anions	25
1.9. Titrations potentiométriques en milieu aqueux et biologique	25
1.10. Titration complexométrique du plomb par l'EDTA	27
1.11. Titration potentiométrique du barium et du strontium	27
2. Théorie générale	28
2.1. Détermination de produits de solubilités par mesure de solubilités	32
2.2. Détermination des constantes β_1 et β_2	33
3. Partie expérimentale	34
3.1. Appareillage et réactifs	34
3.2. Préparation des composés peu solubles	34
3.3. Mode opératoire pour le dosage du plomb lors des mesures de solubilités	35
3.4. Mode opératoire pour la mesure simultannée de Pb^{+2} et X^- dans les systèmes $\text{Pb} - \text{X}$	35
4. Résultats et discussion	36
4.1. Résultats des mesures de solubilités	36
4.2. Mesure de produits ioniques et de constantes de complexes	37

4.2.1.Système Pb - F	37
4.2.2.Système Pb - Cl	39
4.2.3.Système Pb - Br	39
4.2.4.Système Pb - I	42
III ETUDE DE L'EQUILIBRE PLOMB HYDROXYDE PAR ELECTRODE SELECTIVE	47
1.Théorie	47
1.1.Précipitation de l'hydroxyde de plomb	47
1.2.Complexes mononucléaires	48
1.3.Complexes polynucléaires	49
2.Partie expérimentale	51
2.1.Réactifs et appareillage	51
2.2.Mode opératoire pour la mesure de Pb^{+2} et OH^{-}	52
2.3.Conditions particulières pour la détermination de constantes de complexes polynucléaires	53
3.Résultats et discussion	53
3.1.Résultats et des mesures de produits ioniques et de constantes de complexes mononucléaires	53
3.2.Résultats des mesures de constantes de complexes polynucléaires	55
IV APPLICATION DE L'ELECTRODE SELECTIVE AU PLOMB A L'ETUDE DE LA FIXATION DU PLOMB PAR LA BENTONITE	58
1.Introduction	58
2.Bibliographie	58
2.1.Le rapport Beevers	59
2.2.Coefficients de sélectivité de Pb^{+2} , Ca^{+2} , Cd^{+2} par rapport à la montmorillonite, illite, kaolinite	64
2.3.Selectivité des échanges cationiques sur bentonite et sur Dowex 50	67

3. Etude du système plomb - bentonite	68
3.1. Méthode de détermination de la constante apparente mixte	68
3.2. Etude de la réaction acide base	71
3.3. Préparation des solutions colloïdales	73
3.4. Appareillage et réactifs	74
3.5. Détermination de la surface spécifique de la bentonite	74
3.6. Conditions expérimentales générales pour l'étude du système plomb - bentonite	78
3.7. Résultats obtenus pour la constante acide base	79
3.8. Etude du nombre de formation	81
3.9. Résultats obtenus pour la constante mixte et pour la constante de stabilité microscopique	82
3.10. Variation du taux de rétention en fonction de la concentration totale en plomb	85
Conclusion	87
Conclusion générale	88
Résumé	89
Bibliographie	91

AVANT PROPOS

Le but de ce travail est axé tout entier sur l'étude de l'électrode sélective au plomb et de ses applications.

Tout d'abord nous étudierons la réponse de l'électrode et les différents facteurs qui limitent sa sensibilité, cherchant par là même à comprendre le mécanisme de réponse.

Nous appliquerons ensuite l'électrode à l'étude d'équilibres chimiques en milieux de plus en plus complexes. Dans un premier temps nous étudierons les équilibres plomb - halogénures. Nous étudierons ensuite les équilibres plomb - hydroxydes. Dans chaque étude nous essaierons de cerner tous les paramètres qui interviennent.

Enfin nous tenterons de faire une étude globale d'un système en milieu aqueux. Nous tenterons de proposer un modèle pour l'étude de la fixation du plomb par un silicate naturel, la bentonite.

I Etude de l'électrode sélective au plomb

Avant d'appliquer l'électrode à la mesure d'équivalents chimiques, en milieux complexes, il est nécessaire de tester les propriétés de cette électrode = domaine de linéarité, limite de sensibilité, interférences, reproductibilité des mesures, etc...

1 BIBLIOGRAPHIE : Les différentes électrodes sélectives au plomb.

Jusqu'en 1967, l'électrode de pH fut la seule électrode sélective utilisée. Le développement de nouvelles autres électrodes est dû à leur propriété essentielle qui est de mesurer l'activité de l'ion libre en solution.

Les premières publications sur les techniques de fabrication et les matériaux entrant dans la composition des membranes sensibles des électrodes sélectives au plomb datent de 1969.

1.1 Electrode à membrane en caoutchouc imprégnée de $PbS(1)$:

Le sulfure de plomb est obtenu en chauffant un mélange de plomb en poudre et de soufre, en proportions équimoléculaires, à $500^{\circ}C$, sous atmosphère H_2S . Le mélange chaud est finement moulu. Le sulfure de plomb est ensuite mélangé avec 25% de caoutchouc silicone. Ce mélange recouvre, sur une épaisseur de 0,5 mm, un disque de platine, de diamètre 10 mm, relié à un conducteur métallique. Après polymérisation, la membrane obtenue est fixée au corps de l'électrode, à l'aide d'une résine époxy. Avant utilisation, l'électrode est imprégnée par $Pb(NO_3)_2$, durant une semaine.

L'électrode obtenue répond linéairement aux activités de Pb^{+2} entre 10^{-5} et 10^{-2} M, avec une pente de 29 mV. Le temps de réponse de la cellule de mesure est inférieur à 2 minutes.

Des concentrations supérieures à 10^{-3} M en Cl^- , Br^- , I^- , Cr^{+6} , Fe^{+3} , Mn^{+7} interfèrent.

Le pH n'affecte pas la réponse de l'électrode, dans l'intervalle de 2,8 à 7.

1.2 Membrane en céramique : (2) (3)

La membrane est composée d'un mélange de sulfures de plomb, d'argent et de cuivre. Les sulfures sont préparés soit par précipitation de Pb^{+2} , Ag^+ , Cu^{+2} par H_2S , soit par réaction directe entre les poudres des métaux et la poudre de soufre, à $500^{\circ}C$.

La méthode de préparation de la pastille se présente sous deux variantes :

Le mélange est comprimé :

- a) à chaud ($350 - 400^{\circ}C$), pendant deux heures, sous une pression de 3 à 7 tonnes/cm²
- b) sous 10 tonnes/cm². Dans ce cas, la pastille est laissée trois heures à $350 - 500^{\circ}C$, dans un courant de H_2S .

La réponse est différente selon la méthode utilisée pour la préparation de la membrane :

1. le mélange de sulfures obtenu par précipitation est comprimé, selon la méthode a)
2. le mélange de sulfures obtenu par méthode directe est comprimé, selon la méthode a)

3. la pastille obtenue selon 1 est chauffée à 400°C pendant trois heures en atmosphère H_2S (méthode b)
 4. la pastille préparée selon 2 est traitée comme en 3.

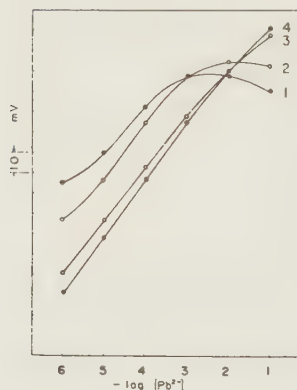


fig.1 Réponse de l'électrode à membrane céramique selon la méthode de préparation de la membrane.

La membrane préparée selon 4, présente les meilleures caractéristiques analytiques : pente 29,5 mV, réponse nernstienne de 10^{-6} à 10^{-1} M. Elle contient 30 % PbS et 70 % Ag_2S .

Le sulfure d'argent joue un rôle important : au moins 1 % de Ag_2S permet d'obtenir des caractéristiques nernstiennes pour la membrane.

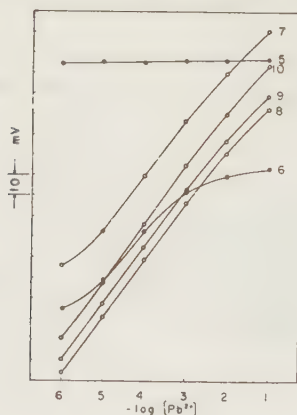


fig.2 Réponse de l'électrode à membrane céramique selon le contenu en Ag_2S .

Réponse de l'électrode sélective au plomb selon le contenu en Ag_2S : (5) = 0 %

(6) = moins de 0,01 %

(7) = 1 %

(8) = 20 %

(9) = 50 %

(10) = 83 %

Effet de l'incorporation de Cu_2S à PbS et Ag_2S :
une membrane contenant plus de 30 % de Cu_2S ne répond plus selon la loi de Nernst à l'activité du Pb^{+2} . Par contre une addition inférieure à 30 % de Cu_2S provoque une réponse analogue à celle du mélange PbS et Ag_2S , mais avec un temps de réponse réduit d'un facteur 1/2 à 2/3.

Le domaine d'utilisation de ces membranes se situe entre les pH 2 et 6,5.

Les ions interférants sont Ag^+ , Cu^{+2} , Hg^{+2} , S^{-2} , I^- .

1.3 Membranes hétérogènes : (4)

Les membranes sont constituées d'un mélange de PbS , Ag_2S et de polythène (30 %) comprimé à chaud.

L'électrode montée à l'aide de ces membranes renferme une solution interne contenant 10^{-3} M de Pb^{+2} et 10^{-2} M de KCl avec une électrode à Ag / AgCl comme référence interne.

La réponse d'une telle électrode est nernstienne dans le domaine d'activité 10^{-5} - 10^{-1} M en Pb^{+2} .

L'âge affecte la réponse de ces électrodes, la membrane devient pâteuse, sa résistance augmente. Le vieillissement n'affecte que la surface de la membrane.

Le domaine d'utilisation est compris entre les pH 4 et 7.

1.4 Membranes aux sulfures dits insolubles

a) On les prépare en oxydant électrolytiquement une tige d'argent métallique en milieu sulfure de sodium dilué. La membrane obtenue est sensible aux ions Ag^+ et S^{2-} . Elle est rendue sensible au plomb, en l'immergeant dans une solution diluée de sulfure de sodium, puis en précipitant PbS par un excès de Pb^{2+} .

La membrane est ensuite rincée et conservée dans une solution saturée en PbS .

La réponse d'une telle membrane est à peu près nernstienne entre 10^{-5} et 10^{-2} M en Pb^{2+} . (5)

b) Le sulfure de plomb est précipité sur une baguette de graphite. (6)

Le domaine de pH utilisable est compris entre 4 et 7.

1.5 Membrane solide, "Selectrode" (7)

Des mélanges de PbS et Ag_2S , de fractions molaires comprises entre 1/1 et 2/1, sont précipités par un excès de 20 % de Na_2S , puis comprimés.

La membrane est conditionnée en la conservant dans une solution 10^{-3} M en Pb^{2+} , au pH 3.

La réponse de l'électrode est nernstienne entre 10^{-2} et 10^{-11} M en Pb^{+2} , avec une pente de 26,26 mV. La limite de sensibilité correspond à la valeur du produit de solubilité apparent de PbS - $K'_{PbS} = [Pb^{+2}][S^{2-}]$

1.6 Membranes aux sélénure et tellure de plomb (8)

La membrane de l'électrode est composée soit de tellure de plomb, soit de sélénure de plomb, auquel on incorpore Ag_2S . Les sélénure et tellure de plomb sont préparés par action directe du plomb avec Se ou Te, dans un tube de quartz, sous vide poussé. Dans les conditions optimum de préparation de la membrane, la réponse est nernstienne entre 10^{-7} et 10^{-1} M en Pb^{+2} , avec une pente de 29,5 mV.

Ag^+ , Cu^{+2} , Hg^{+2} , Fe^{+3} , S^{2-} et Cl^- interfèrent -

Des expériences analogues ont été effectuées par Majer et Vesely (32). Les résultats obtenus sont comparables. La sensibilité envers le Pb^{+2} décroît dans l'ordre $PbS \approx PbSe > PbTe$. L'influence du pH se manifeste dans l'ordre inverse.

1.7 Micro électrode solide. (9)

La construction de telles électrodes répond au besoin de faire des mesures in-situ dans les milieux biologiques ou physiologiques.

Les membranes sont préparées par co-précipitation de Ag_2S et PbS dans le rapport molaire 1/1 en milieu CS_2 , par Na_2S .

Le précipité est comprimé à 150°C sous 8 tonnes/cm², durant 17 h. La micro électrode peut alors être fabriquée selon le schéma ci-dessous :

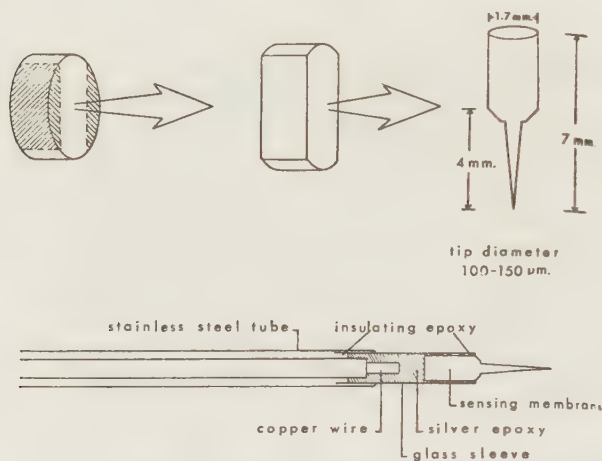


fig.3 schéma de la préparation d'une microelec-trode.

La réponse de telles membranes est nernstienne entre 10^{-5} et 10^{-1} M en Pb^{+2} .

Toutefois, l'électrode au plomb est particulièrement délicate à obtenir, en raison des mauvaises caractéristiques de pressage du sulfure de plomb : cassures, manque d'homogénéité, etc...

1.8 Membrane liquide : dithizonates de métaux (10, 11)

Une baguette de carbone est rendue hydrophobe par imprégnation d'un solvant organique (CCl_4 , CHCl_3 , xylène, benzène), puis traitée par du dithizonate de plomb en solution dans ce solvant.

Les potentiels de membrane de cette électrode ne sont pas très reproductibles et le temps de réponse est élevé. L'ion H^+ interfère jusqu'au pH 5. L'électrode est sensible aux traces de Hg^{+2} , Ag^+ , Cu^{+2} , qui remplacent le Pb^{+2} lié à la dithizone et empoisonnent l'électrode.

Cette électrode n'est pas utilisable pratiquement.

1.9 Membrane composée de sels de radicaux organiques (12)

Les sels de :

- T.N.A.P : 11, 11, 12, 12 tétracyanophthalo
2,6 quinodiméthane
- D.T.F : 9 dicyanométhylène, 2, 4, 7 trinitrofluorène
- T.F.M : 2, 4, 5, 7 tetranitrofluorène - -
malonitrile,
- diéthylldithiocarbamate de plomb (62)

sont finement moulus et comprimés entre 10 et 20 tonnes/cm .

On obtient des membranes de 1 à 2 mm d'épaisseur.

La réponse de ces membranes est nernstienne entre 10^{-6} et 10^{-4} M en Pb^{+2} - La reproductibilité des mesures est bonne

1.10 Membrane liquide Orion (13)

La membrane fraîchement préparée répond linéairement à l'activité de Pb^{+2} entre 10^{-4} et 10^{-2} M, avec une pente de 27 mV. Les valeurs obtenues sont reproductibles à $\pm 0,5$ mV, le même jour. Après un mois d'utilisation la pente tombe à 26,5 mV.

2 APPAREILLAGE ET REACTIFS :

Toutes les mesures se font en cellule thermostatisée ($25^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$). Les potentiels sont mesurés à l'aide d'un millivoltmètre Metrohm digital E 500 (sensibilité $\pm 0,2\text{ mV}$).

L'évolution du potentiel en fonction du temps est suivie au moyen d'un enregistreur graphique Metrohm E 478 (sensibilité = $\pm 0,1\text{ mV}$). L'électrode de référence est une électrode à Ag / AgCl à double pont. Le premier pont renferme du KCl saturé. Pour éviter la diffusion des ions Cl^- dans la cellule de mesure, la frite poreuse du deuxième pont est recouverte d'une couche d'agar-agar à 2 % dans KNO_3 1M.

L'électrode sélective au plomb est une électrode Orion 94-82. Quelques essais ont été également effectués avec l'électrode Tacussel de type PPB1.

Tous les réactifs sont Merck p.a.

3 LA REPONSE DE L'ELECTRODE

3.1 Théorie : (14, 15)

L'électrode sélective au plomb répond aux activités de plomb selon l'équation de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{s}{z} \log a_{\text{Pb}} \quad . \quad (1)$$

où E : potentiel mesuré
 E_0 : potentiel standard de l'électrode
 $\frac{s}{z}$: pente de l'électrode (idéalement pour le plomb $s = \frac{RT}{2F} = 29,6\text{ mV}$)
 a_{Pb} : activité des ions Pb .

Or

$$a_{Pb} = \gamma_{Pb} \cdot [Pb^{+2}] \quad \text{où } \gamma_{Pb} : \text{coefficient d'activité du plomb}$$

$$[Pb^{+2}] : \text{concentration du plomb.}$$

La force ionique étant maintenue constante, le coefficient d'activité γ_{Pb} est constant.

L'équation (1) peut s'écrire :

$$E = \underbrace{E_0 + \frac{s}{2} \log \gamma_{Pb}}_{E'_0} + \frac{s}{2} \log [Pb^{+2}]$$

Si on reporte dans un graphique E en fonction de $\log [Pb^{+2}]$, l'ordonnée à l'origine E'_0 inclut le terme contenant le coefficient d'activité et les potentiels de jonction liquide-liquide.

Remarque :

L'étalonnage se fait chaque jour, E'_0 et s étant susceptibles de variations. En effet, avec le temps, la surface de la membrane devient passive. Il faut la régénérer par polissage avec du plastique abrasif, chaque fois que la réponse s'écarte par trop de la réponse nernstienne. D'autre part, les potentiels de jonction liquide-liquide, sont eux aussi, susceptibles de variations avec le temps.

3.2 Principe de l'étalonnage par méthode directe.

Les électrodes sont plongées dans la cellule de mesure contenant une solution de plomb de concentration connue. Quand le potentiel est stable, on note sa valeur, on vide la cellule, on la rince à l'eau déminéralisée et on y introduit une nouvelle solution de plomb, de concentration connue également. On attend que le potentiel se stabilise. On considère que ce dernier est stable lorsque sa variation est inférieure à 0,2 mV/2 min.

3.3 Principe de l'étalonnage par méthode des ajouts :

Les électrodes sont placées dans la cellule de mesure, contenant un volume connu de nitrate de potassium 0,1 M. Quand le potentiel est stable on fait des ajouts de Pb^{+2} . On calcule après chaque ajout, la concentration en plomb de la solution, en tenant compte des variations de volume.

3.4 Résultats des étalonnages.

Par méthode directe, les électrodes Orion et Tacussel présentent une réponse linéaire entre 10^{-6} et 10^{-1} M en Pb^{+2} avec une pente de 29 mV. (fig. No 4)

Par méthode des ajouts, l'électrode Orion répond linéairement de 10^{-5} à 10^{-1} M, avec une pente de 29,2 mV (fig. No 5) et l'électrode Tacussel de 10^{-6} à 10^{-1} M, avec une pente de 29,6 mV (fig. No 6).

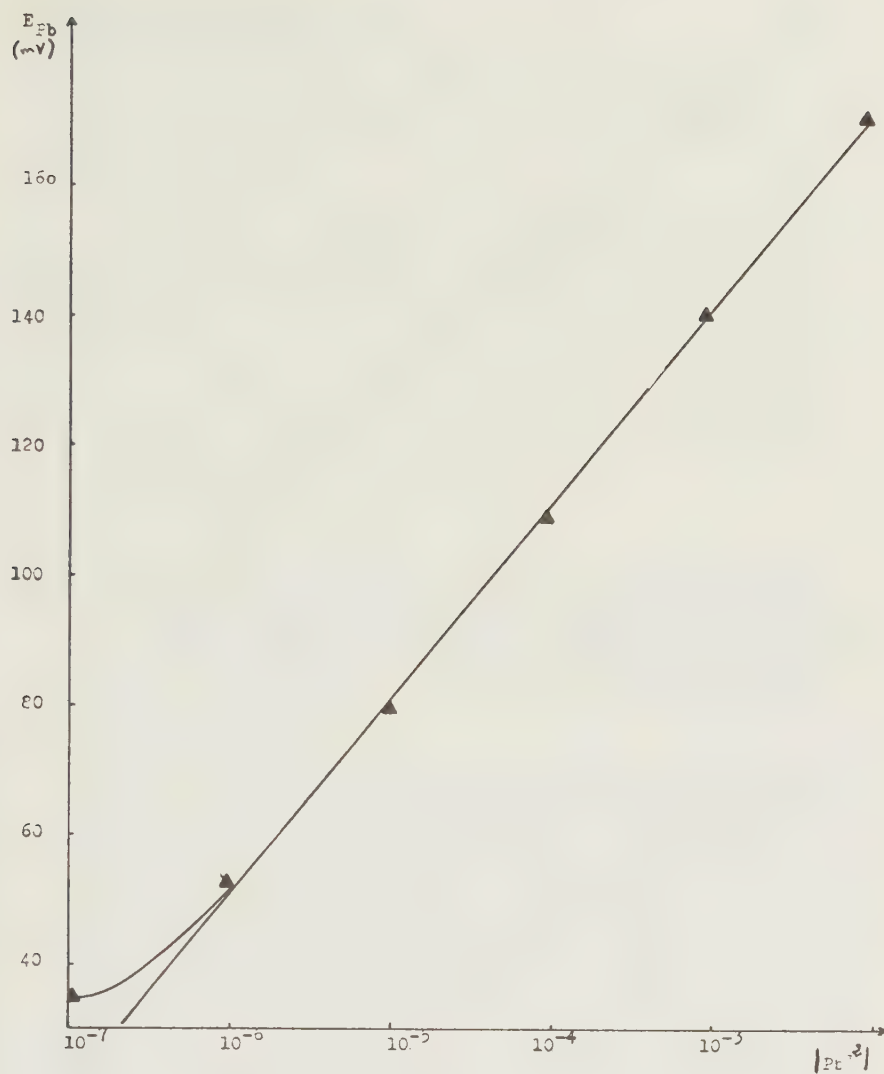


Fig.4 Courbe de réponse de l'électrode Tacussel selon la méthode directe .

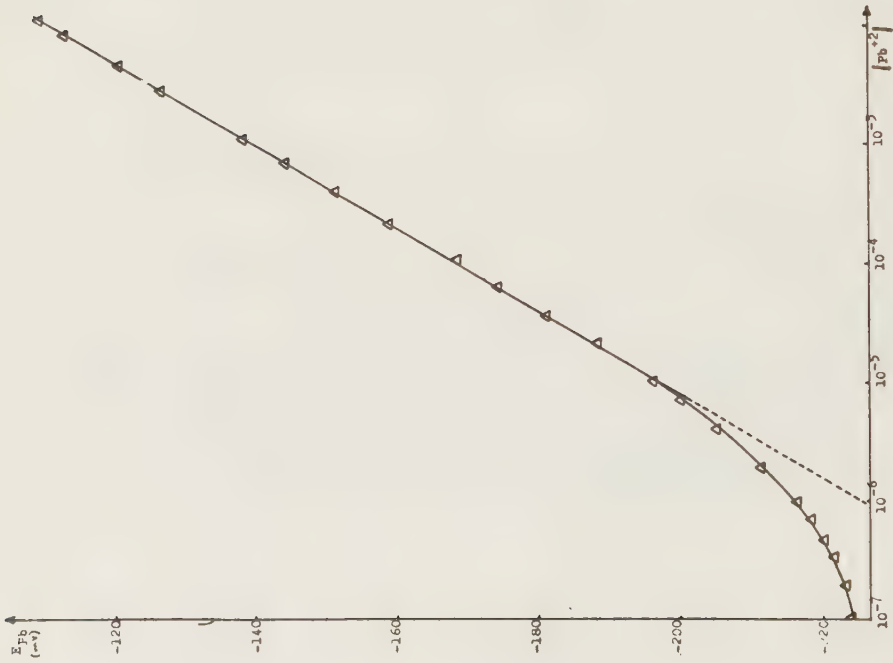


Fig. 5 Courbe de réponse de l'électrode Orion selon la méthode des ajouts

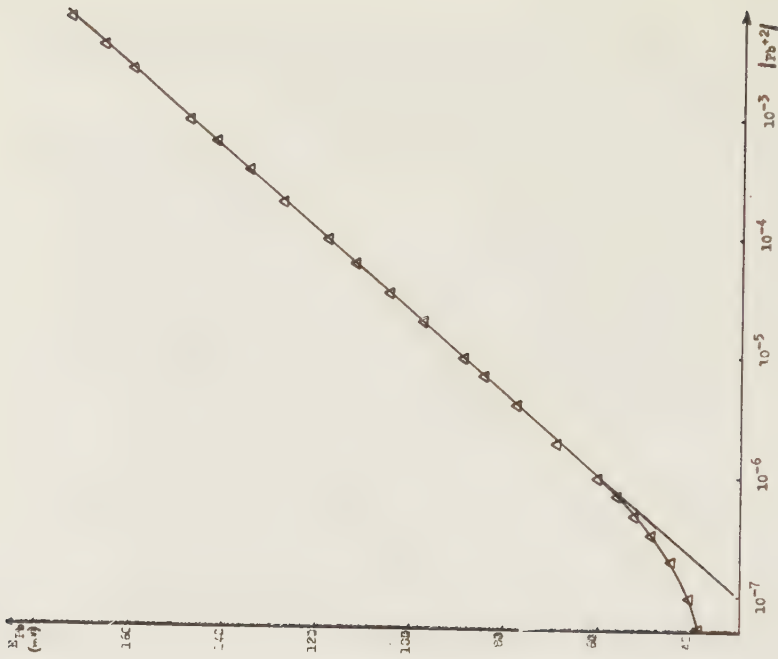


Fig. 6 Courbe de réponse de l'électrode Tacussel selon la méthode des ajouts.

3.5 Limite de sensibilité :

On définit la limite de sensibilité comme le point où la pente diminue de 10 % par rapport à la réponse nernstienne.

Graphiquement, on définit ce point par l'intersection de la droite nernstienne, avec l'horizontale qui représente le plateau de la courbe de réponse en solution très diluée.

Ceci nous permet de dire que la limite de sensibilité de l'électrode Orion est 10^{-6} M, celle de l'électrode Tacussel 10^{-7} M en Pb^{+2} .

Selon certains auteurs (7, 16, 17, 18, 19, 20, 21), la limite de sensibilité de l'électrode sélective est donnée par la solubilité de la membrane. Ce phénomène représente le cas idéal de limite de sensibilité des électrodes sélectives.

En milieu non tamponné, d'autres facteurs peuvent intervenir : impuretés dans les réactifs, échange ionique sur les parois des récipients, adsorption à la surface de la membrane. C'est ainsi que N. Parthasarathy a montré (22), que l'adsorption jouait un rôle très important dans la limite de sensibilité de l'électrode au fluorure.

3.5.1 La solubilité de la membrane, phénomène limitatif des électrodes sélectives au plomb ?

a) Théorie :

En solution KNO_3 pure, on peut calculer la concentration de plomb, correspondant au potentiel mesuré.

$$10^{\frac{E-E'}{s}} = [\text{Pb}^{+2}] \quad (2)$$

En mesurant le pH, on peut calculer le taux de complexation $\alpha_{\text{S(H)}}$ de l'ion sulfure, dans cette même solution de KNO_3 0,1 M.

En introduisant ces deux valeurs dans l'expression du produit de solubilité de PbS , on doit retrouver ce dernier.

$$\begin{aligned} \text{PS} &= [\text{Pb}^{+2}] [\text{S}^{-2}] \\ \text{PS} &= \frac{[\text{Pb}^{+2}]^2}{\alpha_{\text{S(H)}}} \quad (3) \end{aligned}$$

b) Résultats obtenus :

Dans nos conditions expérimentales, le produit de solubilité est de l'ordre de 10^{-20} à 10^{-22} M. Ces valeurs sont trop grandes d'un facteur 10^4 à 10^6 par rapport aux valeurs habituellement citées dans la littérature. Ceci nous conduit à dire que la solubilité de la membrane de PbS n'est pas le seul facteur déterminant la limite de sensibilité de l'électrode sélective au plomb.

3.5.2 L'adsorption à la surface de la membrane, phénomène limitatif de la sensibilité des électrodes sélectives au plomb ?

a) Théorie de l'adsorption :

Si l'on admet que l'adsorption se fait selon une couche monomoléculaire et selon un isotherme de Langmuir, on peut écrire :

$$\theta = \frac{K_{\theta} C}{1 + K_{\theta} C} \quad (4)$$

où θ : fraction de la surface recouverte

K_θ : constante d'équilibre de l'adsorption

C : concentration de la solution dans laquelle est plongée l'électrode.

θ n'est pas directement mesurable. Si on plonge successivement l'électrode dans deux solutions de concentrations C_1 et C de plomb, les fractions de surfaces recouvertes correspondront à θ_1 et θ . La concentration de plomb provenant des phénomènes d'adsorption, C_θ est donnée par :

$$C_\theta = \frac{(\theta_1 - \theta) S \Gamma}{V} \quad (5)$$

où S est la surface de l'électrode en cm^2

Γ la densité d'adsorption en mole/ cm^2

V le volume de la solution en ml

C_θ s'écrit encore

$$C_\theta = \left(\frac{K_\theta \cdot C_1}{1 + K_\theta C_1} - \frac{K_\theta C}{1 + K_\theta C} \right) \cdot \frac{S \Gamma}{V} \quad (6)$$

En plongeant l'électrode dans une solution concentrée (solution de préconditionnement), puis en la plaçant, après rinçage, dans une solution de concentration C , l'augmentation de concentration ΔC , due aux phénomènes de désorption, ou de dissolution, s'écrit :

$$\Delta C = c' + C_\theta \quad (7)$$

où c' est la concentration due aux impuretés.

$$\Delta C = c' + \left(\frac{K_{\ominus} C_i}{1+K_{\ominus} C_i} - \frac{K_{\ominus} C}{1+K_{\ominus} C} \right) \cdot \frac{S\sqrt{V}}{V} \quad (8)$$

La réponse de l'électrode s'écrit :

$$E = E'_0 + s \log(C + KC_E) \quad (9)$$

où C_E est la concentration des ions interférants dans l'électrolyte de base

et K est le coefficient de sélectivité de ces ions vis à vis de c .

Tout se passe comme si l'électrode répondait à la concentration totale, fictive C_T

$$C_T = C + KC_E \quad (10)$$

Donc

$$C = C_T - KC_E$$

Dans l'équation de ΔC , on a alors :

$$\Delta C = C' + \left(\frac{K_{\ominus} (C_{iT} - KC_E)}{1+K_{\ominus} (C_{iT} - KC_E)} - \frac{K_{\ominus} (C_T - KC_E)}{1+K_{\ominus} (C_T - KC_E)} \right) \cdot \frac{S\sqrt{V}}{V} \quad (11)$$

b) Principe de la méthode expérimentale :

On polit la surface de la membrane à l'aide de plastique abrasif. On plonge ensuite les électrodes dans une solution diluée en plomb (10^{-7} M, 0,1 M KNO_3 , $T = 25^\circ C$). On note la valeur E , du potentiel quand celui-ci est stable.

On plonge ensuite les électrodes dans une solution dite de préconditionnement (par exemple 10^{-4} M en Pb^{+2} , 0,1 M KNO_3 , $T = 25^{\circ}C$). Après stabilisation, on note la valeur E_1 du potentiel. On sort les électrodes de la cellule de mesure, on les rince à l'eau déminéralisée, on sèche au papier buvard sans frotter la membrane et on plonge à nouveau les électrodes dans une solution diluée (10^{-7} M Pb , 0,1 M KNO_3 , $T = 25^{\circ}C$). On note la valeur E_2 du potentiel.

Si une adsorption s'est produite à la surface de la membrane, le potentiel mesuré E_2 sera supérieur à E_1 , potentiel initialement mesuré, dans cette même solution diluée.

c) Résultats obtenus :

Pour l'électrode Orion, les potentiels mesurés en solution diluée, ont toujours la même valeur. Cela signifie soit qu'il n'y a pas d'adsorption à la surface de la membrane, soit qu'elle est déjà complète en solution diluée. Par contre, pour l'électrode Tacussel, ces différences de potentiel sont importantes. On calcule, selon Nernst, les différences de concentration ΔC correspondant à ces différences de potentiels. Si on reporte dans un graphique ΔC en fonction des concentrations des solutions de préconditionnement (concentrées), on obtient un isotherme d'adsorption comme le montre la fig. No 7.

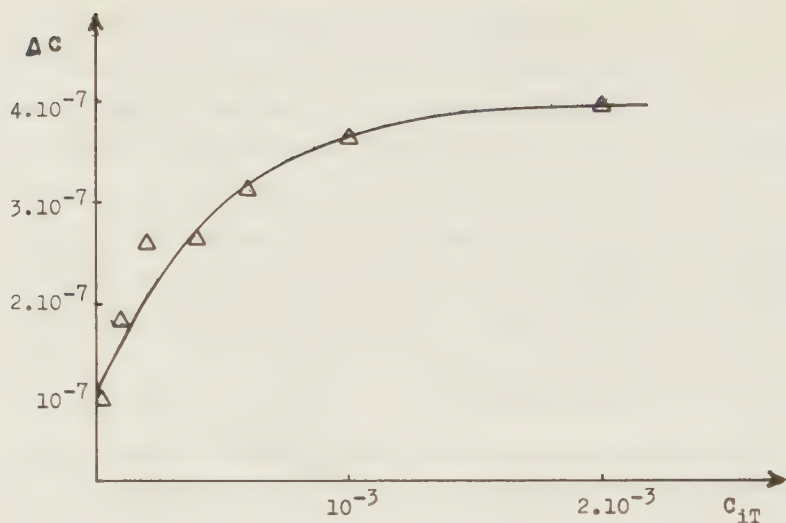


Fig.7 Valeurs de ΔC expérimental en fonction de la concentration de la solution de préconditionnement (C_{iT})

d) Calcul des paramètres et discussion :

La valeur de C' est estimée sur le graphique $\Delta C = f(C)$, soit $10^{-7} M$; elle est introduite dans l'équation (8). On a estimé d'autre part que l'influence des ions interférants de l'électrolyte de base était négligeable. Nous avons calculé $S\Gamma$, K_e et C' en utilisant le programme MALIK, programme du Centre Cantonal d'Informatique de l'Université de Genève.

Les valeurs expérimentales introduites sont

ΔC , C_{iT} , C_T .

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

$K_\ominus$	$(9,2 \pm 1,1) 10^{+4} M^{-1}$
$S\Gamma$	$(1 \pm 0,1) 10^{-4}$
C'	$(9 \pm 1) 10^{-8} M$

Ces valeurs sont satisfaisantes pour $K_\ominus$ et c' . La valeur de $K_\ominus$ permet de penser que nous avons affaire à un phénomène de physio-sorption. Connaissant la surface du cristal ($0,25 \text{ cm}^2$), on peut calculer la fraction recouverte Γ . La valeur obtenue, $24 \text{ ions}/\text{\AA}^2$, est beaucoup trop élevée. Nous avons alors linéarisé la fonction ΔC de l'équation 8, qui devient :

$$\frac{\Delta C - C'}{C_{iT}} = \frac{K_\ominus S\Gamma}{V} - (\Delta C - C') K_\ominus \quad (12)$$

La régression linéaire permet d'obtenir une valeur de $3,3 \cdot 10^3 M^{-1}$ pour $K_\ominus$ et de $3,4 \cdot 10^{-9} M$ pour $S\Gamma$. La fraction recouverte alors calculée est de $0,8 \text{ ion}/\text{\AA}^2$, valeur encore élevée, mais plus raisonnable que celle obtenue par le programme Malik.

D'autre part, une erreur de $0,2 \text{ mV}$ dans la mesure de ΔE , provoque une erreur de 1% sur le calcul de ΔC . L'incidence est négligeable sur $K_\ominus$ et $S\Gamma$.

Enfin pour l'électrode Orion, deux hypothèses sont possibles: soit $K_\ominus$ est très grand et l'adsorption est déjà complète en solution diluée, soit $K_\ominus$ est très petit et l'adsorption n'est pas mesurable.

II Application de l'électrode sélective au plomb à la détermination de constantes d'équilibre

1 BIBLIOGRAPHIE

1.1 Etude de complexes en milieux sulfate (23)

Le principe de la méthode consiste à ajouter une solution de sulfate à une solution de plomb. Les électrodes mesurent en continu les variations de potentiel. La valeur moyenne de K est 500 ± 50 .

La constante de stabilité thermodynamique a été obtenue par approximations successives pour la force ionique. Des mesures de conductivité de solutions de sulfate de plomb, donnent une constante de 561 ± 21 .

Les incertitudes sur les mesures potentiométriques sont très grandes. Une variation de potentiel de $\pm 0,2$ mV entraîne une variation de k de ± 70 . La reproductibilité des mesures de potentiel est $\pm 0,15$ mV.

1.2 Complexes mixtes en milieu halogénures (24)

Les complexes étudiés sont PbF^+ , $PbFCl$, $PbFBr$, par électrode sélective et par polarographie. L'électrode sélective utilisée est celle au fluorure. Pour le plomb, l'électrode sélective ne donne pas, selon Hefter, des résultats suffisamment reproductibles. Aussi, les concentrations de plomb sont-elles déterminées par l'électrode au plomb amalgamé.

Dosages par électrode sélective au plomb.

L'électrode sélective au plomb peut-être utilisée comme électrode indicatrice lors de titrations potentiométriques, faisant intervenir le plomb comme composé à doser ou comme réactif.

1.3 Titration de l'ion sulfate : (25)

La relativement grande solubilité du sulfate de plomb ($K_s = 1,6 \cdot 10^{-8}$) ne permet pas de titrer des solutions diluées de plomb et rend la détection du point équivalent délicate. De bons résultats sont obtenus en effectuant les titrations dans des solutions contenant 50 % de dioxane. Celui-ci diminue considérablement la solubilité du sulfate de plomb. Dans ces conditions, la limite du dosage est $5 \cdot 10^{-5} \text{ M } \text{SO}_4^{2-}$.

1.4 Micro et semi-micro dosage de soufre dans les composés organiques (26)

L'échantillon est brûlé, les gaz de combustion récupérés dans une solution de NaNO_2 (pour oxyder SO_2 en SO_3). On titre en milieu 60 % dioxane (volume/volume) par une solution de $\text{Pb}^{+2} 10^{-2} \text{ M}$.

Le fluor gêne en altérant le saut de potentiel du point équivalent.

Le phosphore doit être éliminé.

1.5 Dosage de l'oxalate : (27)

Il s'effectue en milieu dioxane 40 % (v/v), par

$\text{Pb}^{+2} 10^{-2}$ M. La titration peut également être effectuée en milieu aqueux. Pour des $\text{pH} > 9,5$ les carbonates peuvent précipiter comme PbCO_3 .

En présence de formiate, acétate, propionate, phtalate, le saut de potentiel au point équivalent diminue et les équilibres sont plus longs à atteindre sans toutefois empêcher le dosage de l'oxalate.

1.6 Dosage du phosphate : (28)

L'orthophosphate peut être titré par le plomb en milieu acétate d'ammonium 0,5 M.

La titration n'est pas stoechiométrique et un standard de teneur voisine de celle de l'échantillon doit être préalablement titré.

Le silicate (sous forme de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$), en proportion équivalente au phosphate interfère; de plus, l'état d'équilibre du potentiel de membrane est long à atteindre.

1.7 Dosage du SO_2 dans les gaz : (29)

Les méthodes titrimétriques sont les plus employées. Deux catégories de réactifs sont utilisées :

- NaOH pour titrer le proton
- Pb^{+2} ou Ba^{+2} pour précipiter le sulfate.

La difficulté majeure réside dans l'appréciation du virage de l'indicateur au point équivalent. Les

électrodes sélectives éliminent cette difficulté.

La méthode consiste à faire barbotter les gaz dans une solution d'eau oxygénée, puis à traiter cette solution par du zinc au pH 1 et à titrer par $\text{Pb}^{+2} 10^{-2} \text{ M}$ en milieu tampon pH 4 (hydrogène-phtalate). Une autre forme de cette méthode consiste en une variante de la méthode de Gran.

1.8 Titrations potentiométriques de divers anions

Mascini et coll. (4) proposent le dosage de $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$, CrO_4^{-2} , WO_4^{-2} , PO_4^{-3} , $\text{P}_3\text{O}_7^{-4}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ à l'aide d'une membrane à base de PbS et Ag_2S de leur conception.

Hansen et Ruzicka (7) font de même, en utilisant une électrode "Sélectrode" (SO_4^{-2} , CrO_4^{-2} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$, WO_4^{-2} , $\text{P}_3\text{O}_7^{-4}$, CrO_4^{-2}).

1.9 Titrations potentiométriques en milieu aqueux et biologique : (30)

Ces expériences sont effectuées en utilisant l'électrode solide au plomb Orion, No 94-82. La calibration de l'électrode est effectuée par la méthode des ajouts.

Des mesures sont aussi effectuées par une méthode différentielle en milieu non aqueux, qui élimine les jonctions liquides. Une électrode cationique de verre sert de référence.

Pour les mesures par potentiométrie directe en milieu aqueux et non aqueux, la réponse est nernstienne jusqu'à environ 10^{-5} M .

Les coefficients de sélectivité pour les ions étrangers varient avec la concentration et le système de solvant considéré.

INTERFERING CATION

Solvent System	Ni ⁺²	Mn ⁺²	Zn ⁺²	Mg ⁺²
Aqueous Pb(NO ₃) ₂ 0.01M	3.2 x 10 ⁻⁴	1.2 x 10 ⁻⁴	3.0 x 10 ⁻⁵	7.0 x 10 ⁻⁶
Aqueous Pb(NO ₃) ₂ 0.001M	4.0 x 10 ⁻³	4.5 x 10 ⁻³	3.8 x 10 ⁻⁴	8.7 x 10 ⁻⁵
50% MeOH 0.01M Pb ⁺²	3.5 x 10 ⁻⁴	4.3 x 10 ⁻⁴	5.7 x 10 ⁻⁵	6.5 x 10 ⁻⁶
50% MeOH 0.001M Pb ⁺² 0.1M KNO ₃	3.9 x 10 ⁻³	4.3 x 10 ⁻³	3.8 x 10 ⁻³	6.8 x 10 ⁻⁴
50% DMSO 0.01M Pb ⁺²	5.6 x 10 ⁻⁴	3.0 x 10 ⁻⁴	1.2 x 10 ⁻⁴	3.9 x 10 ⁻⁵
50% DMSO 0.001M Pb ⁺² 0.1M KNO ₃	4.0 x 10 ⁻³	4.5 x 10 ⁻³	4.2 x 10 ⁻³	7.1 x 10 ⁻⁴
50% Dioxane 0.01M Pb ⁺²	6.6 x 10 ⁻⁴	2.0 x 10 ⁻³	4.8 x 10 ⁻³	2.0 x 10 ⁻³
50% Dioxane 0.001M Pb ⁺² 0.1M KNO ₃	2.2 x 10 ⁻³	2.7 x 10 ⁻⁴	7.9 x 10 ⁻⁴	9.3 x 10 ⁻⁵

Tableau 1 : Coefficients de sélectivité pour l'électrode au plomb pour différents ions, dans différents solvants et à des concentrations différentes.

- Dosage dans le sang et la salive :

La mesure directe dans le sang donne des résultats non reproductibles. Une couche de protéines sur la membrane sensible provoque une instabilité et une non reproductibilité du potentiel de membrane.

Dans les solutions eau - salive, les dosages sont effectués par la méthode des ajouts. Pour de la salive contenant

des chlorures, aucune variation de potentiel n'est observée jusqu'à ce que le produit ionique de PbCl_2 soit atteint.

- Dosage dans l'urine :

Les taux habituels de plomb dans l'urine sont de l'ordre de 2 à 12 $\mu\text{g}/100 \text{ ml}$. L'électrode répond au plomb de manière convenable dans l'urine non traitée. On utilise la méthode des ajouts. Les résultats obtenus, comparés à ceux d'une méthode colorimétrique classique, mettent en évidence que, la méthode peut s'appliquer à la détection des empoisonnements au plomb, bien que les teneurs soient faibles.

1.10 Titration complexométrique du plomb par l'E.D.T.A.

Anfält et Jagner (5) proposent une membrane faite par précipitation de sulfure de plomb sur une tige de sulfure d'argent. Cette membrane permet de doser Pb^{+2} par titration à l'E.D.T.A.

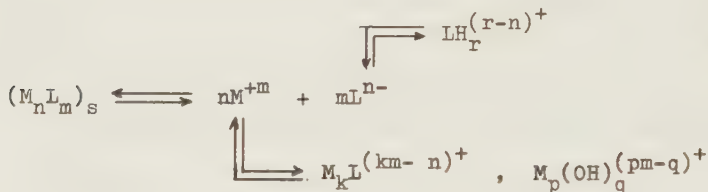
1.11 Titration potentiométrique du barium et du strontium :

Selon Harzdorf (31), l'électrode spécifique au plomb Orion, répond aussi aux ions sulfate. Ceci offre la possibilité de titrer le sulfate par les ions barium et réciproquement de titrer les ions Ba^{+2} et Sr^{+2} par le sulfate, en milieu eau - dioxane. Cette méthode permet de doser jusqu'à $5 \cdot 10^{-5}$ millimoles.

2 THEORIE GENERALE

Les produits ioniques des composés peu solubles de plomb (II) ont été déterminés, il y a relativement longtemps (33), par des mesures de solubilité, ou à partir de valeurs thermodynamiques. Il est intéressant de comparer les valeurs de ces produits de solubilité à celles des produits ioniques thermodynamiques, déterminés par électrodes sélectives : les activités des ions libres sont directement introduites dans la constante.

On peut représenter la solubilisation d'un composé ionique peu soluble de la manière suivante :



où :	$(\text{M}_n\text{L}_m)_s$	: composé peu soluble
	M^{+m}	: métal libre
	L^{n-}	: ligande libre
	$\text{M}_k\text{L}^{(km-n)+}$	: complexes solubles
	$\text{M}_p(\text{OH})_q^{(pm-q)+}$	: hydroxycomplexes
	$\text{LH}_r^{(r-n)+}$	: complexes protonés du ligande

Le produit ionique thermodynamique est défini par :

$$K_i = a_{\text{M}^{+m}}^n \cdot a_{\text{L}^{n-}}^m \quad (13)$$

où a_i est l'activité de l'ion i

Les courbes théoriques de solubilité des sels de plomb en fonction de la concentration de l'anion (par exemple : Br^- , I^-) sont données dans la figure 8. Elles montrent que la solubilité du sel est toujours supérieure à la concentration de l'ion libre $\text{M}^{\text{m}+}$ à cause de la présence des complexes $\text{M}_k\text{L}_e^{(\text{km}-\text{ln})+}$, $\text{M}_p(\text{OH})_q^{(\text{pm}-\text{q})+}$, LH_r .

La mesure de la solubilité d'un tel composé peut s'effectuer en déterminant, par exemple, la concentration totale C' de M en solution. Toute méthode analytique le permettant convient. En connaissant le taux de complexation (C'/C) de M et de L, on calcule le produit ionique du sel. (C' = concentration totale de M ou de L; C = concentration libre de M ou de L).

$$K_i = \gamma^{\text{n}}(\text{M}) \gamma^{\text{m}}(\text{L}) \text{C}'^{\text{n}}(\text{M}) \cdot \text{C}'^{\text{m}}(\text{L}) / \alpha^{\text{n}}(\text{M}) \alpha^{\text{m}}(\text{L}) \quad (14)$$

En introduisant les coefficients d'activité (γ) dans la constante, on obtient le produit de solubilité qui est une constante apparente.

$$K_{\text{sp}} = \text{C}'^{\text{n}}(\text{M}) \text{C}'^{\text{m}}(\text{L}) / \alpha^{\text{n}}(\text{M}) \alpha^{\text{m}}(\text{L}) \quad (15)$$

Les électrodes sélectives permettent de déterminer les activités des ions libres en solution :

$$E = E^0(\text{M}) + \frac{RT}{m} \log a(\text{M}) \quad (1)$$

$$\text{où : } s = \frac{RT}{F}$$

E^0 = potentiel standard de la membrane

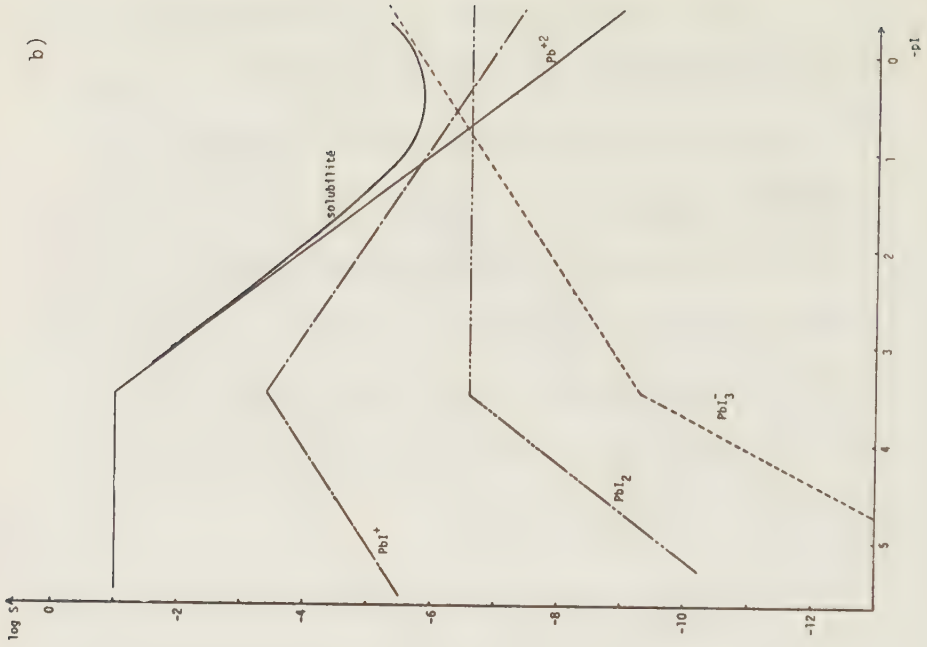
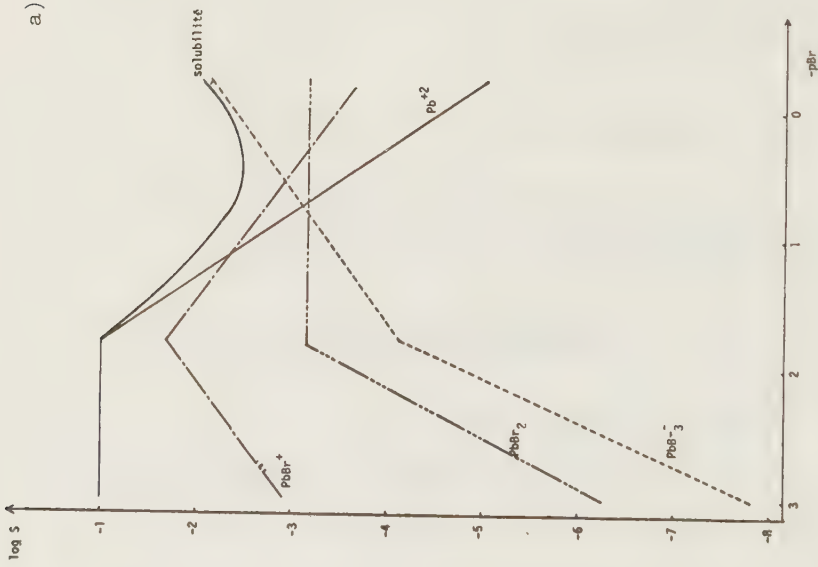


Fig. 8 Courbes donnant le log de la concentration des différentes particules en solution en fonction de $-\log$ de la concentration en a) Br^{-} , b) I^{-} . La concentration initiale de Pb^{+2} est $0,1 M$.

E = potentiel mesuré

$\frac{s}{m}$ = pente de la réponse de l'électrode

En admettant que le potentiel de l'électrode n'est pas modifié par la présence d'espèces complexes du plomb, on peut introduire la valeur du produit ionique dans l'équation (4) :

$$E = E^{\circ} (M) + \frac{s (M)}{n m} \log K_1 - \frac{s (M)}{n} \log a (L) \quad (16)$$

Si, de plus, l'activité de L peut être mesurée à l'aide d'une seconde électrode sélective, on a :

$$E (M) = E^{\circ} (M) + \frac{s (M)}{s (L)} E^{\circ} (L) + \frac{s (M)}{n m} \log K_1 - \frac{s (M)}{s (L)} E (L) \quad (17)$$

$E(M)$ est proportionnel à $E (L)$.

La valeur de l'ordonnée à l'origine permet de calculer K_1 , $E^{\circ} (M)$, $E^{\circ} (L)$, $s (M)$ et $s (L)$ ayant été préalablement déterminés à l'aide d'une droite d'étalonnage.

Dans le cas où $s (M) = s (L)$, l'expression (17) devient :

$$E (M) = E^{\circ} (M) + E^{\circ} (L) + \frac{s (M)}{m n} \log K_1 - E (L) \quad (18)$$

l'étalonnage des électrodes se fait généralement selon une échelle de concentration, à force ionique constante : $E^{\circ} (M)$ et $E^{\circ} (L)$ correspondent alors aux potentiels normaux pour une force ionique nulle.

$E (M)$ et $E (L)$ sont indépendants l'un de l'autre, tant que le produit ionique n'a pas été atteint et que les

complexes $M_k L^{(km-ln)+}$ ne sont pas formés.

2.1 Détermination de produits de solubilité par mesure de solubilité

Dans le cas où seules les concentrations de M ou de L libres peuvent être déterminées par électrode sélective, et où la stoechiométrie du sel $(M_n L_m)_s$ est connue, on retrouve, par le calcul, la valeur du produit de solubilité K_s .

La relation permettant de déterminer la concentration totale de la particule par la méthode des ajouts (34) s'écrit :

$$(V_o + V) \exp \left| \frac{m E}{s(M)} \right| \cdot \alpha(M) = \exp \left| \frac{m E'_o}{s(M)} \right| V_o C'(M) + \exp \left| \frac{m E'_o}{s(M)} \right| C_a(M) V \quad (19)$$

où V_o = volume de l'aliquot

V = volume total de l'ajout

E'_o = potentiel standard de l'électrode

C_a = concentration de la solution ajoutée

E = potentiel mesuré par électrode sélective

Lors des ajouts de M, $\alpha(M)$ doit rester constant.

La relation

$$K_s = \frac{C'^n(M) \cdot C'^m(L)}{\alpha^n(M) \alpha^m(L)} \quad (15)$$

peut être utilisée, $\alpha(L)$ ayant été préalablement déterminé.

2.2 Détermination des constantes β_1 et β_2

Tant que $M_n L_n$ n'a pas précipité, on peut écrire :

$$C'(M) = C(M) \cdot \left| \alpha_{M(L)} + \alpha_{M(Y)} - 1 \right| \quad (20)$$

Dès le début de la précipitation, $C'(M)$ correspond à la solubilité S du sel :

$$S(M) = C(M) \cdot \left| \alpha_{M(L)} + \alpha_{M(Y)} - 1 \right| \quad (21)$$

Si les constantes cumulatives des complexes hydroxylés sont connues, ou en travaillant dans des conditions telles que $\alpha_{M(Y)} = 1$, on peut écrire :

$$S(M) = C(M) \left[1 + \beta_1 \frac{\gamma(M)\gamma(L)}{\gamma(ML)} \cdot C(L) + \beta_2 \frac{\gamma(M)\gamma(L)}{\gamma(ML)} \cdot C^2(L) \right] \quad (22)$$

$$\text{En définissant } \beta'_1 = \beta_1 \frac{\gamma(M)\gamma(L)}{\gamma(ML)} \quad (23) \text{ et } \beta'_2 = \beta_2 \frac{\gamma(M)\gamma(L)}{\gamma(ML)} \quad (24)$$

la mesure des concentrations du métal et du ligande libres permet de déterminer β'_1 si le terme en $\beta'_2 C^2$ est négligeable.

$\frac{S(M)}{C(M)}$ est alors proportionnel à $C(L)$. En utilisant deux électrodes sélectives, β'_2 est déterminé à l'aide de la relation :

$$\frac{S(M) - \exp \left[\frac{m(E(M) - E'_O(M))}{s(M)} \right]}{\exp \left[\frac{m(E(M) - E'_O(M))}{s(M)} + \frac{n(E(L) - E'_O(L))}{s(L)} \right]} = \beta'_1 + \beta'_2 \exp \left[\frac{n(E(L) - E'_O(L))}{s(L)} \right] \quad (25)$$

où β'_1 est l'ordonnée à l'origine et β'_2 la pente, $E'_O(M)$ et $E'_O(L)$ sont les potentiels normaux apparents des électrodes, $s(M)$ et $s(L)$ les pentes de ces électrodes.

Dans le cas où $\beta_2' C^2 (L)$ est négligeable, on obtient :

$$\frac{S (M)}{\exp . \left[\frac{m |E (M) - E'_0 (M)|}{s (M)} \right]} - 1 = \beta_1' \exp . \left[\frac{n |E (L) - E'_0 (L)|}{s (L)} \right] \quad (26)$$

3 PARTIE EXPERIMENTALE

3.1 Appareillage et réactifs utilisés

Les électrodes sélectives suivantes ont été utilisées :

- pour le plomb, Orion No 94.82
- pour le fluorure, Beckman 39650
- pour le chlorure, Philips IS 550 cl
- pour le bromure, Philips IS 550 Br
- pour l'iodure, Philips IS 550 I

Les millivoltmètres digitaux utilisés sont du type Metrohm E 500, de sensibilité $\pm 0,2$ mV, les enregistreurs du type Metrohm E 478, de sensibilité $\pm 0,1$ mV.

Les calculs ont été effectués sur calculatrice Hewlett Packard HP 9100 et sur CDC 3800. Les réactifs sont p.a. Merck.

3.2 Préparation des composés peu solubles

Les sels de plomb sont précipités en ajoutant un excès de réactifs précipitant, à une solution de Pb^{+2} . Les précipités sont filtrés à froid et lavés abondamment à l'eau déminéralisée. Ils sont ensuite mis à sécher. Quand ils sont secs, ils sont broyés au mortier, puis introduits

dans un ballon jaugé contenant une solution de KNO_3 0,1 M. Les solutions sont laissées à équilibrer plusieurs jours, en agitant manuellement de temps en temps. Le dosage de Pb^{+2} est effectué sur un aliquot prélevé du surnageant.

3.3 Mode opératoire pour le dosage du plomb, lors des mesures de solubilités.

Dans toutes les séries, la première étape consiste à établir une droite d'étalonnage pour déterminer les caractéristiques de l'électrode E'_0 et s

On prélève ensuite 10 ml de surnageant, que l'on introduit dans une cellule thermostatisée. On place les électrodes. Quand le potentiel est stable, on fait des ajouts de solution de Pb^{+2} , de concentration connue. Le volume des ajouts est de 50 à 200 μl . On note le potentiel mesuré et le volume de l'ajout.

On applique ensuite l'équation de Gran (34)

La fonction de Gran est du type $y = ax + b$. La valeur de l'ordonnée à l'origine permet de calculer la concentration initiale du plomb $C'(\text{Pb})$.

La mesure du pH, permet de calculer le taux de complexation de l'anion précipitant du plomb.

3.4 Mode opératoire pour la mesure simultannée de Pb^{+2} et X^- dans les systèmes $\text{Pb}-\text{X}$

Les caractéristiques de chaque électrode, E'_0 et s, sont déterminées à partir de 2 droites d'étalonnage établies l'une pour Pb^{+2} , l'autre pour l'halogénure. Les mesures se font en cellule thermostatisée à $25^\circ \text{C} \pm 0,2^\circ$.

Les solutions ont une force ionique constante (KNO_3 , 0,1 M).

Dans tous les systèmes, les électrodes sont mises à équilibrer dans des solutions de Pb^{+2} . Quand les potentiels sont stables, on procède à des ajouts d'halogénure. On note les valeurs des potentiels $E(\text{Pb})$ et $E(\text{X})$ que l'on reporte sur un graphe.

4 RESULTATS ET DISCUSSION

4.1 Résultats des mesures de solubilités

Tableau No 2 : Mesure de produits de solubilité de différents sels de plomb.

Composé étudié	Solubilité	α calculé	K_S	pK_S	pK_S littérature(1)
PbCO_3 (3)	$(4,4 \pm 0,8) 10^{-5}$	$10^{3,8}$	$(3,07 \pm 1,11) 10^{-13}$	$12,51 \pm 0,15$	11,9 à 13,5
PbCrO_4	$(2,21 \pm 0,49) 10^{-6}$	11	$(4,44 \pm 1,96) 10^{-13}$	$12,35 \pm 0,19$	12,5 à 13,7
PbC_2O_4	$(1,98 \pm 0,15) 10^{-5}$	1,05	$(3,7 \pm 0,5) 10^{-10}$	$9,40 \pm 0,06$	9,7 à 10,5
$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$	$(3,74 \pm 0,17) 10^{-5}$	1	$(2,09 \pm 0,19) 10^{-13}$	$12,68 \pm 0,04$	11,5 à 12,86
$\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	$(7,92 \pm 0,06) 10^{-6}$	1	$(2,48 \pm 0,03) 10^{-6}$	$15,6 \pm 0,01$	14,4 à 16,9

Les résultats obtenus sont en bonne concordance avec ceux de la littérature. Cela signifie que la méthode utilisée conjointement avec l'électrode sélective adéquate, est applicable à ces déterminations et que le taux de complexation de l'anion est calculé à partir des valeurs de la littérature, avec une approximation suffisante.

4.2 Mesure de produits ioniques et de constantes de complexes

4.2.1 Système Pb - F

La figure No 9 donne les courbes $E(\text{Pb}) = f(E(\text{F}))$. On remarque que pour des concentrations initiales de plomb de $5 \cdot 10^{-3}$ M et 10^{-2} M et pour des valeurs de $E(\text{F})$ inférieures à -100 mV et -90 mV, respectivement, la relation est linéaire. Le produit ionique vaut, dans ces conditions, $(3,2 \pm 0,1) 10^{-7}$. Pour des potentiels supérieurs à ceux mentionnés, l'interdépendance de $E(\text{Pb})$ et $E(\text{F})$ montre que le plomb est complexé par le fluorure. Les courbes obtenues en appliquant l'équation (13) sont données dans la figure No 10

Tableau No 3 : Valeurs de β'_1 obtenues à partir de l'équation (26) pour le système Pb-F (force ionique 0,1 M KNO_3 ; 25°C).

Concentration initiale de Pb	β'_1
$5 \cdot 10^{-3}$ M	$53,2 \pm 5,9$
10^{-2} M	$36,4 \pm 3$

Les résultats obtenus sont en assez bonne corrélation avec ceux obtenus par Bond et Hefter (35), qui trouvent $\beta'_1 = 54 \pm 5$ ($I = 0,1$; $T = 15^\circ \text{C}$).

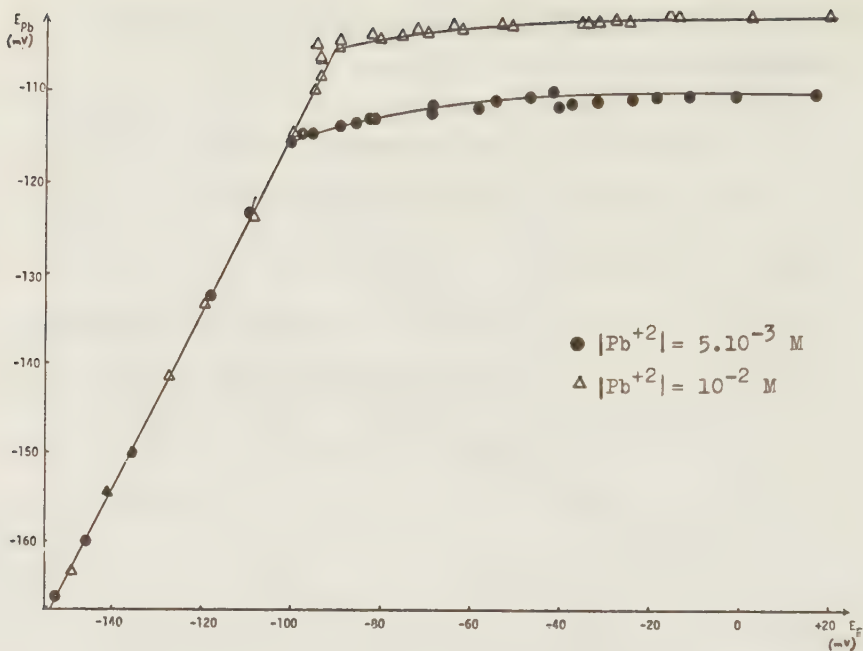


Fig.9 Graphe du potentiel de l'électrode au plomb en fonction de celui de l'électrode au fluorure.

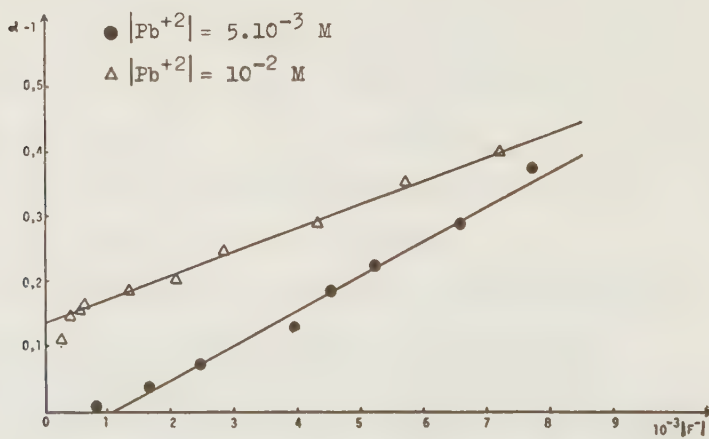


Fig.10 Graphe de $(\alpha - 1) = f(|\text{F}^-|)$

4.2.2 Système Pb - Cl

La figure No 11 donne les courbes $E(\text{Pb}) = f(E(\text{Cl}))$

On remarque que pour des concentrations totales de plomb de $6 \cdot 10^{-2}$ M, $8 \cdot 10^{-2}$ M, 10^{-1} M et pour des potentiels d'électrode sélective au chlorure inférieurs à 100 mV, 105 mV et 110 mV, respectivement, la relation est linéaire. Le produit ionique vaut, alors, $(2,65 \pm 0,13) 10^{-4}$. La relation (26), $\alpha - 1 = f(|\text{Cl}^-|)$ permet de calculer une valeur de $6,6 \pm 0,6$ pour β'_1 . On ne peut calculer d'autres valeurs de constantes pour des concentrations plus élevées en plomb, la réponse de l'électrode s'écartant, dans cette zone, par trop de la réponse nernstienne.

4.2.3 Système Pb - Br

La figure No 13 donne les courbes $E(\text{Pb}) = f(E(\text{Br}))$.

Pour des valeurs de potentiel $E(\text{Br})$ inférieures à -40 mV pour $6 \cdot 10^{-2}$ M en Pb^{+2} , $8 \cdot 10^{-2}$ M et 10^{-1} M en Pb^{+2} , la relation (5) est linéaire. Le produit ionique vaut $(4,78 \pm 0,33) 10^{-5}$.

La relation (26), $\alpha - 1 = f(|\text{Br}^-|)$, permet de calculer β'_1 et d'obtenir un ensemble de valeurs très proches pour la série de concentrations étudiées. Le graphe de cette fonction est donné à la figure No 14 et les valeurs obtenues au tableau No 4.

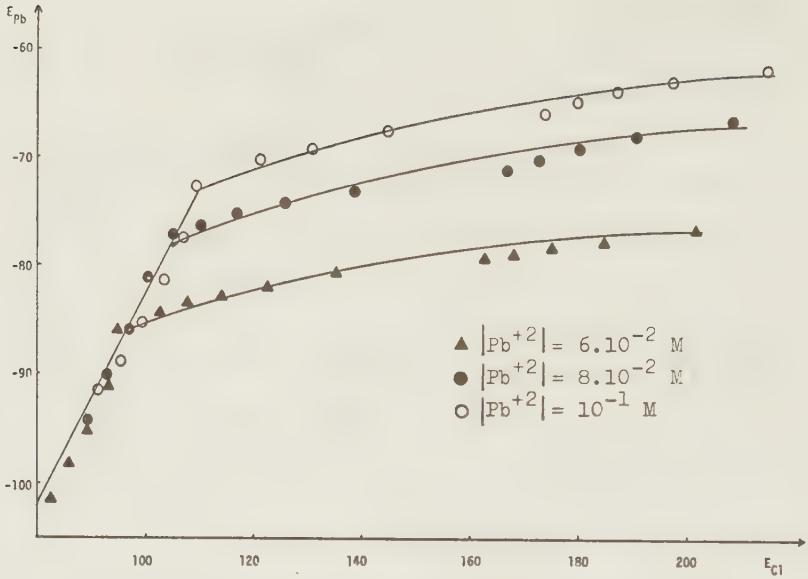


Fig.11 Graphe du potentiel de l'électrode au plomb en fonction de celui de l'électrode au chlorure .

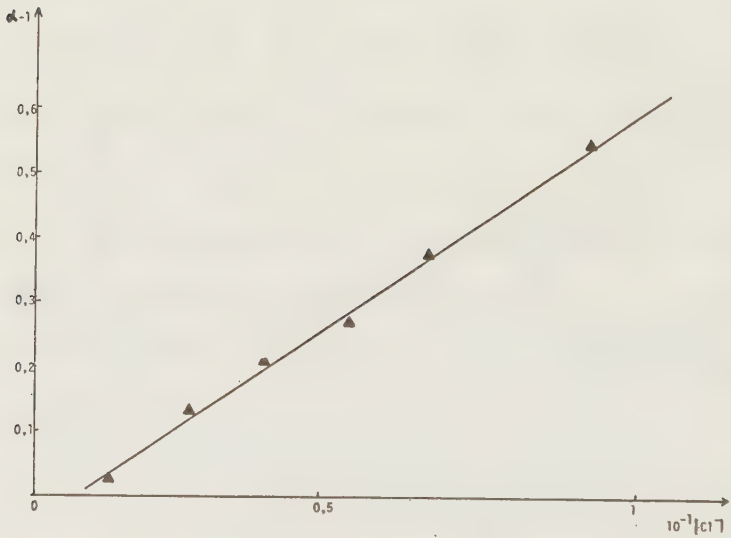


Fig.12 Graphe de $\alpha - 1 = f([\text{Cl}^{-}])$ pour $|\text{Cl}^{-}| = 6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

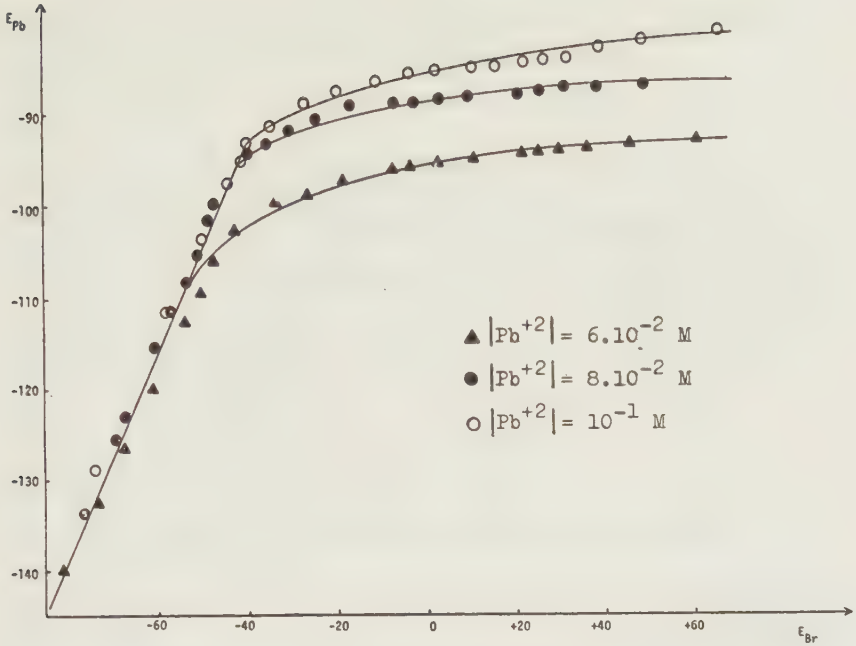


Fig.13 Graphe du potentiel de l'électrode au plomb en fonction de celui de l'électrode au bromure.

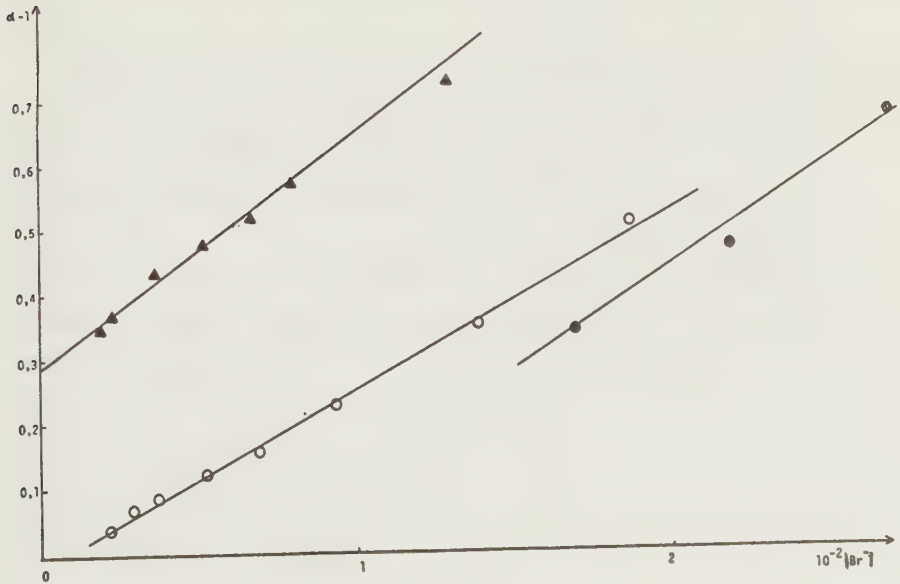


Fig.14 Graphe de $d-1 = f(|Br^-|)$, pour le système Pb-Br.

Tableau No 4 : Valeurs de β'_1 , obtenues à partir de la relation (26) pour le système Pb-Br (force ionique = 0,1 KNO₃ ; 25° C).

concentration initiale de Pb	β'_1
$6 \cdot 10^{-2}$ M	35 $\pm$ 1
$8 \cdot 10^{-2}$ M	32 $\pm$ 3
10^{-1} M	28,2 $\pm$ 1,7

4.2.4 Système Pb - I

La figure No 15 représente les courbes $E(\text{Pb}) = f(E(\text{I}))$, en milieu de force ionique KNO₃ 0,1 M.

La figure No 15 montre que pour des concentrations totales de plomb de 10^{-3} M, 10^{-2} M, 10^{-1} M et pour des potentiels $E(\text{I})$ inférieurs à -170 mV, -140 mV et -120 mV, respectivement, la relation est linéaire. Le produit ionique vaut alors $(4,2 \pm 0,4) 10^{-9}$.

Les valeurs de β'_1 obtenues à partir de l'équation (26) sont données dans le tableau No 5. Les résultats correspondants sont très dispersés.

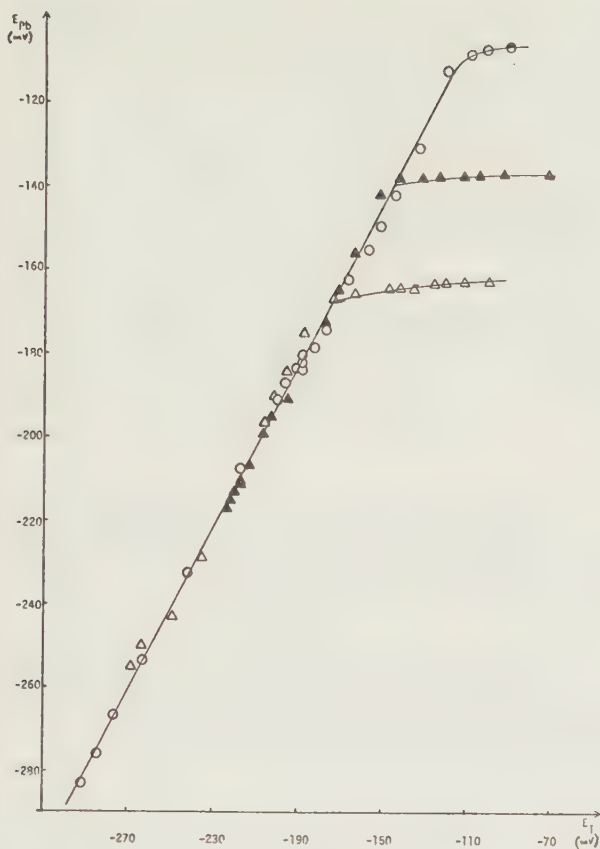


Fig.15 Graphe du potentiel de l'électrode au plomb en fonction de celui de l'électrode au iode, en milieu KNO_3 0,1 M.

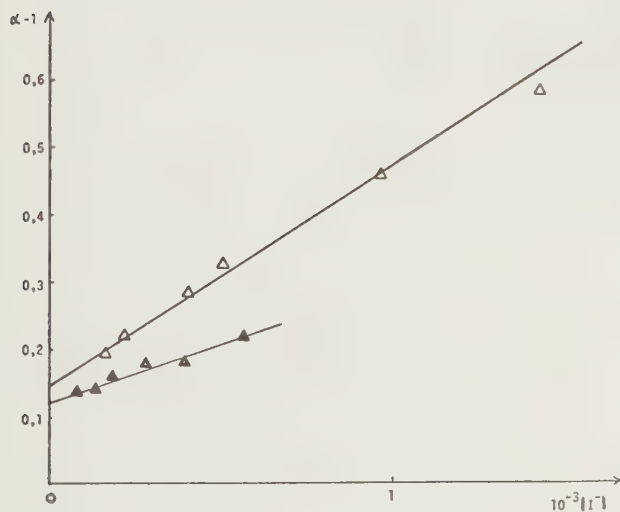


Fig.16 Graphe de $\alpha-1 = f([I^-])$, en milieu KNO_3 0,1 M

Tableau No 5 : Valeurs de β'_1 , obtenues à partir de l'équation (26) pour le système Pb - I (force ionique = 0,1 M KNO_3 ; 25° C).

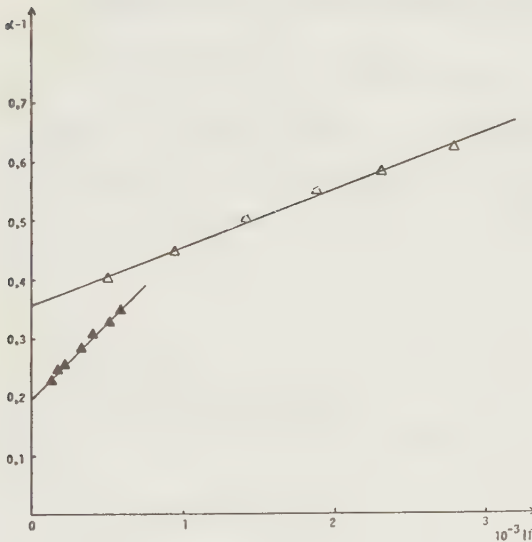
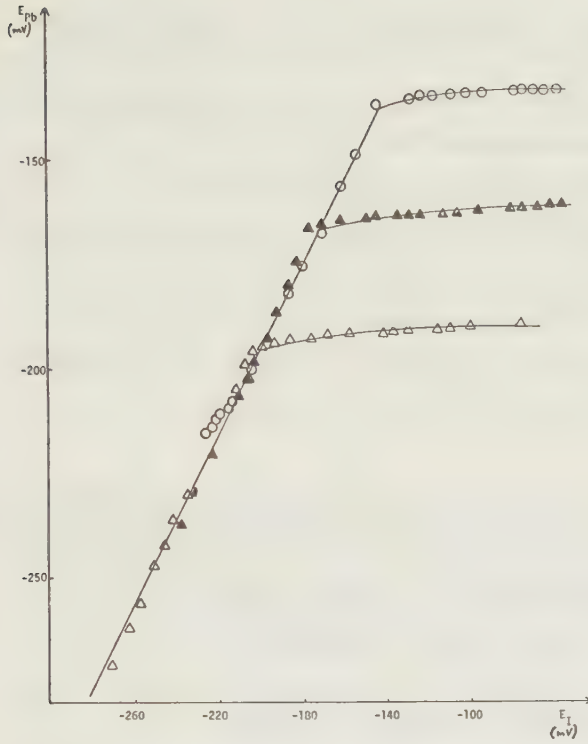
concentration initiale de plomb	β'_1
10^{-3} M	326 $\pm$ 46
10^{-2} M	155 $\pm$ 51

En milieu de force ionique 1 M KNO_3 , les courbes $E(\text{Pb}) = f(E(\text{I}))$, tracées à la figure No 17, permettent de déterminer le produit ionique qui vaut $10^{-8,06}$.

L'équation (26) permet de calculer β'_1 . Le graphe de cette relation est donné à la figure No 18; le tableau No 6 donne les valeurs de β'_1 .

Tableau No 6 : Valeurs de β'_1 , obtenues à partir de l'équation (26) pour le système Pb - I (force ionique 1 M KNO_3 ; 25° C).

Concentration initiale en Pb	β'_1
10^{-3} M	226 $\pm$ 10
10^{-2} M	257 $\pm$ 19



Les résultats obtenus pour β'_1 en milieu LM sont moins dispersés que pour la force ionique 0,1 M, et l'erreur sur la détermination est plus faible. Cependant, toutes ces valeurs sont un peu plus élevées que celles habituellement données dans la littérature. On peut attribuer cette imprécision au fait suivant :

le domaine de concentration où l'ion iodure complexe le plomb est limité d'une part par le domaine de linéarité de l'électrode au iodure, d'autre part par la précipitation du iodure de plomb. Les variations de potentiel sont faibles, ce qui peut entraîner une erreur importante sur la détermination de β'_1 .

CONCLUSION

Les expériences que nous avons effectuées permettent de dire :

- que les électrodes sélectives ne sont pas perturbées dans leur réponse par un milieu hétérogène et par la présence d'espèces solides de l'élément auquel elles sont sensibles.

- que leur sensibilité est suffisante pour pouvoir déterminer des valeurs satisfaisantes de constantes thermodynamiques, va valeurs voisines de celles rencontrées dans la littérature.

Toutefois, si l'approximation est bonne en ce qui concerne β'_1 , il n'a pas été possible de trouver des valeurs convenables pour β'_2 . On peut avancer les hypothèses que le complexe PbX_2 ne se forme pas dans nos conditions expérimentales ou que son influence est négligeable devant PbX^+ .

III Etude de l'équilibre plomb-hydroxyde par électrodes sélectives

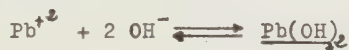
Introduction :

L'application des électrodes sélectives à l'étude d'équilibres chimiques en milieu naturel implique à priori, la connaissance de l'influence de complexants sur la réponse de ces électrodes. Les effets des ions halogénures sur la réponse de l'électrode sélective au plomb, ont été étudiés au chapitre (II) (63). Les effets du pH sur la réponse de l'électrode font l'objet de cette étude.

1 Théorie :

1.1 Précipitation de l'hydroxyde de plomb

La précipitation de l'hydroxyde de plomb peut être symbolisée selon l'équilibre :



qui est régi par l'équation du produit ionique :

$$K_1 = [\text{Pb}^{+2}] [\text{OH}^{-}]^2 \quad (27)$$

Or l'électrode sélective répond aux activités du plomb libre selon l'équation de Nernst :

$$E = E_0 + s \log a_{\text{Pb}} \quad (1)$$

où E = potentiel mesuré

E_0 = potentiel standard de l'électrode sélective

s = pente de l'électrode

a_{Pb} = activité des ions Pb .

La relation donnant l'activité en fonction de la concentration s'écrit :

$$a_{\text{Pb}} = \gamma_{\text{Pb}} |\text{Pb}^{+2}| \quad (3)$$

En milieu de force ionique constante, $\gamma_{\text{Pb}} = \text{constante}$.

En tirant $|\text{Pb}^{+2}|$ des équations () et () et en l'introduisant dans l'équation () , celle-ci devient après réarrangement :

$$E = E'_0 + s \log \frac{K_i}{K_e} - 2 s \cdot \text{pH} \quad (28)$$

où E'_0 inclut le terme γ_{Pb}

Lorsque l'équilibre de précipitation est atteint, le potentiel de l'électrode sélective au plomb et le pH sont dans une relation linéaire. L'ordonnée à l'origine permet de calculer K_i .

1.2 Complexes mononucléaires :

Avant de précipiter le plomb, les ions hydroxydes peuvent le complexer. On ne considérera que l'influence des complexes PbOH^+ et $\text{Pb}(\text{OH})_2$ soluble, estimant que le complexe $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ a une influence négligeable avant la précipitation de l'hydroxyde.



Les constantes de stabilité globales apparentes sont données par :

$$\beta_1 = \frac{|\text{PbOH}^+|}{|\text{Pb}^{+2}| |\text{OH}^-|} \quad (29)$$

$$\beta_2 = \frac{|\text{Pb}(\text{OH})_2|}{|\text{Pb}^{+2}| |\text{OH}^-|^2} \quad (30)$$

La relation habituelle, faisant le bilan des particules, s'écrit :

$$|\text{Pb}'| = |\text{Pb}^{+2}| + |\text{PbOH}^+| + |\text{Pb}(\text{OH})_2| \quad (31)$$

$|\text{Pb}'|$ = concentration totale du plomb soluble
 $|\text{Pb}^{+2}|$ = concentration du plomb libre.

En introduisant (29) et (30) dans (31), on obtient après réarrangement :

$$\frac{\alpha - 1}{|\text{OH}^-|} = \beta_1 + \beta_2 |\text{OH}^-| \quad (32) \quad \text{où} \quad \alpha = \frac{|\text{Pb}'|}{|\text{Pb}^{+2}|}$$

α , $|\text{OH}^-|$ sont calculés ou mesurés directement avec les électrodes sélectives. La relation (32) est linéaire;

β_1 est obtenu par l'ordonnée à l'origine, β_2 par la pente.

1.3 Complexes polynucléaires :

L'expérience montre (fig 19), que pour des concentrations variables en plomb total et pour un même pH, α varie. Cela signifie qu'il se forme des complexes polynucléaires.

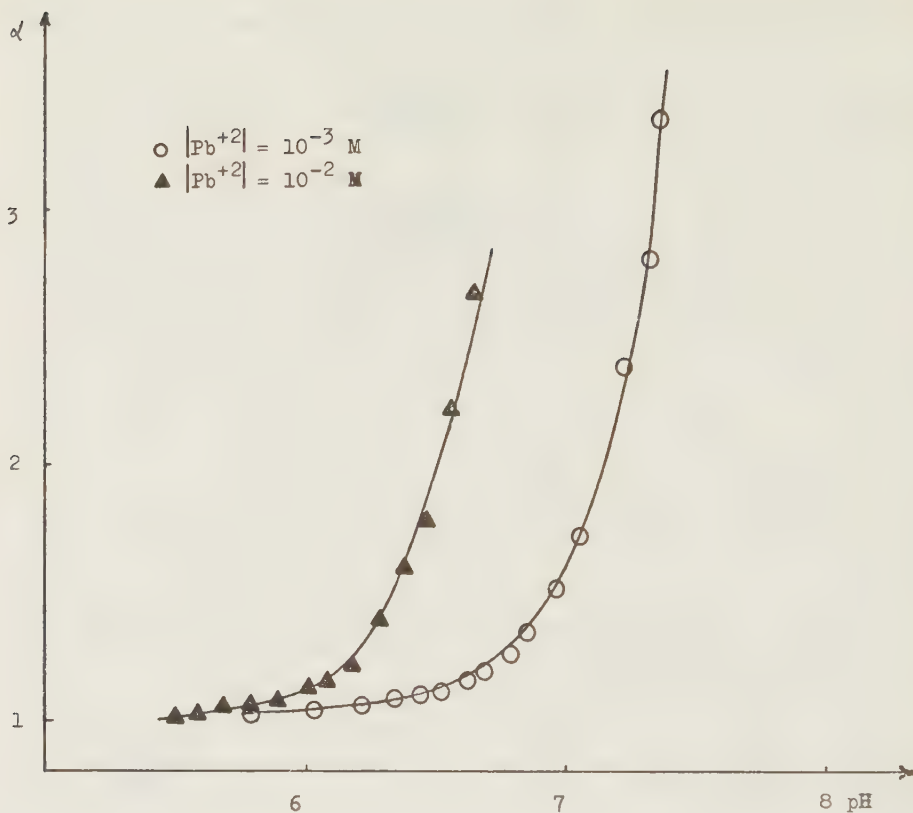
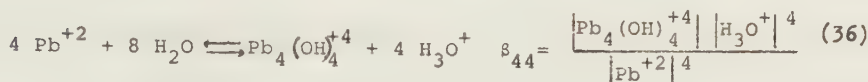
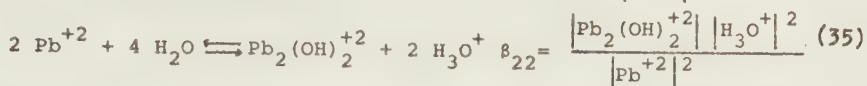
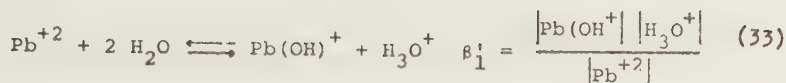


Fig.19 Variation de $\alpha_{Pb(OH)}$ en fonction du pH .

Compte-tenu de nos conditions expérimentales, force ionique en particulier, les seuls équilibres pris en considération sont ceux du dimère et du tétramère.

Pour retrouver la même terminologie que Sillen (33), pour les constantes de complexes polynucléaires, les équilibres d'hydrolyse sont considérés comme suit :



Le bilan des particules devient :

$$|\text{Pb}'| = |\text{Pb}^{+2}| + |\text{PbOH}^+| + |\text{Pb}(\text{OH})_2| + 2|\text{Pb}_2(\text{OH})_2^{+2}| + 4|\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{+4}| \quad (37)$$

En introduisant (33), (34), (35), (36) dans (37), on obtient après réarrangement :

$$\frac{1}{|\text{Pb}^{+2}|} \left[\left[(\alpha-1) |\text{H}_3\text{O}^+| - \beta'_1 \right] |\text{H}_3\text{O}^+| - \beta'_2 \right] = 2 \beta_{22}' + 4 \beta_{44}' \frac{|\text{Pb}^{+2}|^2}{|\text{H}_3\text{O}^+|^2} \quad (38)$$

α , $|\text{Pb}^{+2}|$, $|\text{H}_3\text{O}^+|$, β'_1 , β'_2 sont connus ou peuvent être déterminés expérimentalement. Si l'on reporte le membre de gauche de l'équation (38) en fonction de $\frac{|\text{Pb}^{+2}|^2}{|\text{H}_3\text{O}^+|^2}$ on peut déterminer β_{22}' et β_{44}' .

2 Partie Expérimentale

2.1 Réactifs et appareillage

Les réactifs utilisés sont Merck p.a.

Electrode sélective au plomb Orion No 94-82

Electrode de pH Metrohm E.A.120.

Les millivoltmètres digitaux sont du type Metrohm E 500, les enregistreurs graphiques du type Metrohm E 478.

Les calculs ont été effectués sur Hewlett-Packard H.P. 9100 et sur C.D.C. 3800.

2.2 Mode opératoire pour la mesure de $[\text{Pb}^{+2}]$ et $[\text{OH}^-]$

Les caractéristiques de l'électrode, E_0 et s , sont déterminées à partir d'une droite d'étalonnage, établie par mesure directe.

Le pH mètre est également étalonné avec l'électrode de pH, à l'aide de solutions Tampons Merck.

Les solutions de Pb^{+2} , sont en milieu de force ionique constante (0,1 M KNO_3).

Les mesures se font en cellule thermostatisée à $25^\circ \text{C} \pm 0,2^\circ$.

Dans la cellule de mesure, les solutions sont d'abord acidifiées au pH 3-4, par HNO_3 . Un courant d'azote barbotte dans la cellule pour éliminer CO_2 . Ce courant est maintenu tout au long de l'expérience.

Quand les potentiels des électrodes sont stables, on fait des ajouts de NaOH. Les solutions de NaOH sont préparées à partir de Titrisols Merck, avec de l'eau déminéralisée, bouillie et dégazée.

2.3 Conditions particulières pour la détermination de constantes de complexes polynucléaires : les solutions de plomb ont des concentrations variant de 10^{-2} M à 10^{-4} M par 0,5 unité. Pour chaque concentration on effectue les mesures aux pH : 5,5 - 5,7 - 5,9 - 6,1 - 6,3 - 6,5 -

3 Résultats et discussion

3.1 Résultats des mesures de produit ionique et de constantes de complexes mononucléaires.

Les valeurs de β_1 et β_2 calculées selon l'équation (32) sont données dans le tableau (7) pour différentes concentrations totales de plomb.

Tableau (7) : Valeurs de β_1 et β_2 obtenues pour différentes concentrations totales de plomb
(0,1 KNO₃ , T = 25° C)

Concentration de plomb	β_1	β_2
10^{-5} M.	$5,95 \pm 0,07 \cdot 10^6$	$1,11 \pm 0,07 \cdot 10^{12}$
10^{-4} M.	$5,09 \pm 0,18 \cdot 10^6$	$2,25 \pm 0,21 \cdot 10^{12}$
10^{-3} M.	$2,073 \pm 0,098 \cdot 10^6$	$3,46 \pm 0,23 \cdot 10^{13}$
10^{-2} M.	$1,39 \pm 0,36 \cdot 10^6$	$8,22 \pm 0,39 \cdot 10^{14}$

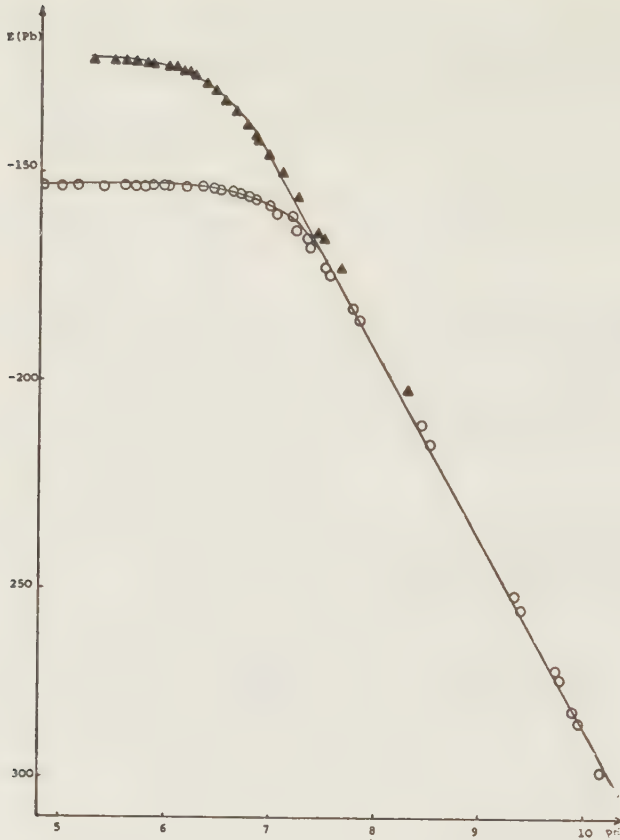


Fig. 20 Graphe du potentiel de l'électrode au plomb en fonction du pH.

○ $[\text{Pb}^{+2}] = 10^{-3} \text{ M}$
 ▲ $[\text{Pb}^{+2}] = 10^{-2} \text{ M}$

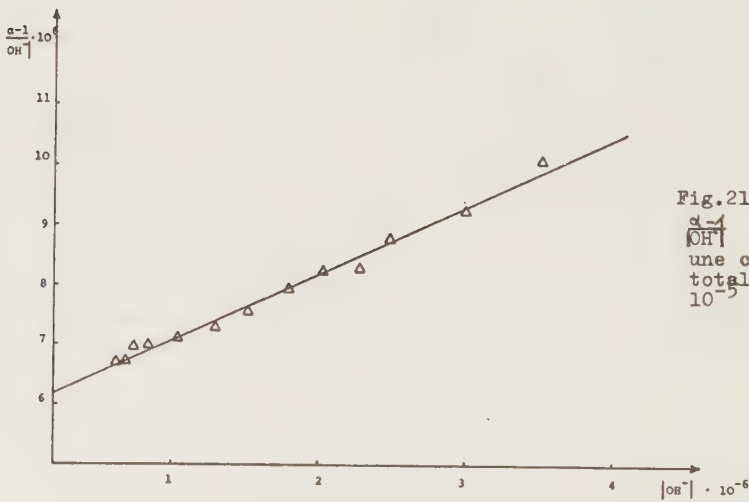


Fig. 21 Graphe de $\log \frac{a-1}{[\text{OH}^-]} = f([\text{OH}^-])$ pour une concentration totale de Pb^{+2} de 10^{-5} M .

La figure (31) donne la graphe de l'équation (32), pour une concentration totale en plomb de 10^{-5} M.

La figure (30) donne le graphe du potentiel de l'électrode au plomb en fonction du pH. Pour $[\text{Pb}'] = 10^{-3}$ M et 10^{-2} M et des pH respectivement supérieurs à 7,3 et 6,7 la relation est linéaire. Le produit ionique calculé vaut :

$$K_1 = (1,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-19}$$

Les résultats montrent que la valeur de β_1 est indépendante de la concentration totale de plomb, mais pas celle de β_2 . La concentration totale de plomb augmentant, les autres espèces complexes commencent à intervenir sur les équilibres et ne sont plus aussi négligeables.

Cette hypothèse est confirmée par la valeur de β_2 obtenue pour une concentration totale en plomb de 10^{-5} M, valeur proche de celles citées dans la littérature (33).

3.2 Résultats des mesures de constantes de complexes polynucéaires :

Les valeurs de β_{44} obtenues à partir de l'équation (38) sont reportées dans le tableau (8). Les calculs donnent des valeurs négatives pour β_{22} . Elles ne peuvent donc pas être prises en considération. Cela signifie que le dimère ne se forme pas ou que son influence est négligeable devant celle du tétramère.

En ce qui concerne le tétramère, les valeurs obtenues sont en bonne corrélation avec celles de la lit-

-térature (33).Elles sont en particulier semblables à celles détermi-
-minées par Olin (64,65,66) tant par électrochimie que par thermo-
-chimie.Olin , lui non plus,ne signale pas la présence de complexes
de type dimère.Il note la présence de complexes polynucléaires
autres,2-1,3-4,6-8,mais dans des conditions expérimentales diffé-
-rentes de celles présentement utilisées(force ionique très élevée).
En conclusion,l'électrode sélective au plomb permet de suivre
de manière satisfaisante,l'évolution des phénomènes de complexa-
-tion et de précipitation en fonction du pH.

Tableau 8 : Valeurs de β_{44} obtenues à partir de l'équation (38) .

La série 1 se rapporte aux concentrations totales de plomb variant de 10^{-2} M à $4 \cdot 10^{-4}$ M; la série 2 à celles variant de $4,5 \cdot 10^{-2}$ M à $7,5 \cdot 10^{-2}$ M; la série 3 à celles variant de $8 \cdot 10^{-2}$ M à 10^{-1} M. Dans chaque série les concentrations vont croissant par 0,5 unité (force ionique 0,1 M KNO_3 , $T = 25^\circ \text{C}$). r = coefficient de corrélation obtenu par régression linéaire.

pH	série	β_{44}	r
5,5	1	$(7,04 \pm 1,5) \cdot 10^{-19}$	0.8976
	2	$(3,63 \pm 0,26) \cdot 10^{-20}$	0.9875
	3	-	-
5,7	1	$(5,18 \pm 0,92) \cdot 10^{-19}$	0.9268
	2	$(5,17 \pm 0,16) \cdot 10^{-20}$	0.9974
	3	$(3,65 \pm 0,52) \cdot 10^{-20}$	0.9808
5,9	1	$(3,84 \pm 0,68) \cdot 10^{-19}$	0.9302
	2	$(1,02 \pm 0,04) \cdot 10^{-19}$	0.9964
	3	$(1,11 \pm 0,02) \cdot 10^{-19}$	0.9994
6,1	1	-	-
	2	$(2,12 \pm 0,04) \cdot 10^{-19}$	0.9992
	3	$(7,71 \pm 1,75) \cdot 10^{-20}$	0.9306
6,3	1	$(4,04 \pm 0,53) \cdot 10^{-19}$	0.9593
	2	$(5,87 \pm 0,35) \cdot 10^{-19}$	0.9909
	3	$(5,33 \pm 0,03) \cdot 10^{-19}$	0.9950
6,5	1	$(6,04 \pm 0,52) \cdot 10^{-19}$	0.9814
	2	$(1,4 \pm 0,10) \cdot 10^{-18}$	0.9872
	3	$(1,17 \pm 0,000) \cdot 10^{-18}$	1.000

IV Application de l'électrode sélective au plomb à l'étude de la fixation du plomb par la bentonite

1 INTRODUCTION :

La recherche de la présence de métaux dans les milieux naturels se fait aussi bien dans les eaux que dans les sédiments. L'accumulation de métaux lourds dans les sédiments, conduit à penser que les ions ont été captés par adsorption à partir de la solution. Ces processus de sorption jouent un rôle important dans les phénomènes naturels. De ce point de vue, les silicates ont été étudiés par de nombreux auteurs (36 — 51).

Steger (37) a étudié le mécanisme d'adsorption du cuivre par la bentonite en mesurant par absorption atomique la concentration totale du cuivre non retenu. Il discute l'usage potentiel de ce silicate pour éliminer les traces de cuivre des eaux résiduelles.

Il était donc intéressant d'étudier les phénomènes de fixation du plomb pour des concentrations de silicates voisines des teneurs naturelles des eaux, d'une part, et de voir si l'utilisation des électrodes sélectives était favorable à leur étude, d'autre part.

La séparation de la solution aqueuse de la bentonite est superflue.

La bentonite est considérée comme un polyelectrolyte.

2 BIBLIOGRAPHIE :

De la bentonite... (53)

Le terme bentonite a été appliqué la première

fois en 1898 par Knight (52) à une argile particulièrement colloïdale, trouvée dans les lits crétacés de Wyoming. Elle a la caractéristique unique de gonfler jusqu'à plusieurs fois son volume original quand elle est mise dans l'eau. Elle forme aussi des gels thixotropes avec l'eau, même quand la quantité d'argile est faible.

Hewett a montré que cette argile s'était formée par altération in situ de cendres volcaniques (54). En fait, le terme bentonite ne s'applique qu'aux argiles produites par altération de cendres volcaniques. Elles se composent essentiellement de montmorillonite, elles sont très colloïdales et plastiques (55).

La littérature concernant les échanges plomb-silicates n'est pas très abondante.

2.1 Le rapport Beevers

Une étude systématique est développée dans un long rapport du gouvernement australien, de J.R. Beevers (36). Cette étude comprend:

- Matériaux absorbants : parmi les argiles, la kaolinite a été choisie, étant la plus satisfaisante. La fraction servant à l'étude a un diamètre $\leq 1 \mu$. La bentonite présente deux types d'adsorption, l'un très lent, l'autre rapide, la cinétique lente étant déterminante de vitesse.

- Vitesse d'adsorption: Les mesures se font en milieu 0,1 M en KNO_3 , pour des concentrations de kaolinite de 20 g/l. Les solutions de kaolinite contenant Pb^{+2} , sont placées dans des tubes et agitées. Le dosage du plomb se fait par polarographie sur le surnageant

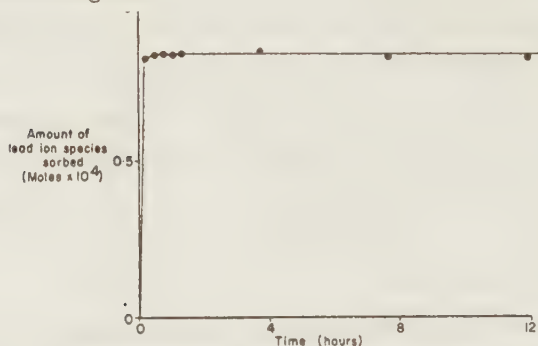


Fig. 2.2 Rate of sorption of lead ion species by kaolinite.

Il apparaît que l'adsorption de Pb^{+2} par la kaolinite est rapide. Les mesures ont été faites toutes les 20 minutes. L'équilibre est atteint avant ce laps de temps.

La même expérience effectuée sur la bentonite (5 g/l),

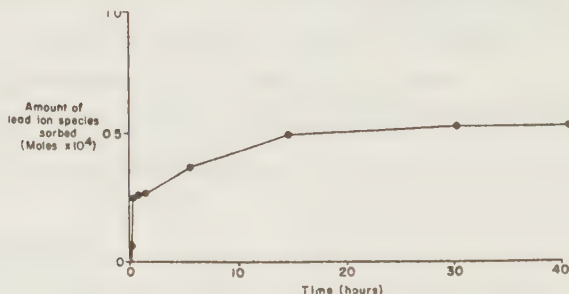


Fig. 2.3 Rate of sorption of lead ion species by bentonite.

montre une adsorption initiale rapide, suivie d'une adsorption lente. Cette adsorption lente peut être attribuée soit à une lente pénétration des ions dans la couche interne de la bentonite, soit à la chimisorption, soit encore à la combinaison des deux.

- Influence du pH sur les propriétés d'adsorption de la kaolinite :

Dans la zone de pH étudiée, la quantité de plomb adsorbée est directement proportionnelle au pH, comme le montre la fig. 24.

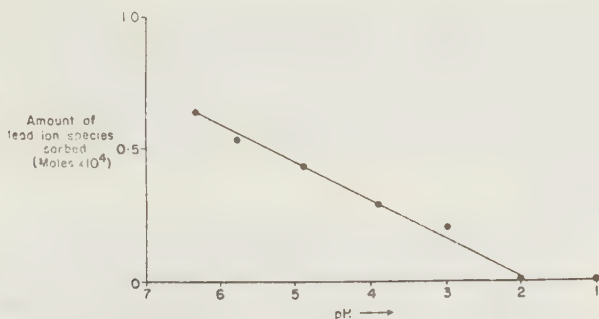


Fig. 24 Sorption of lead ion species by kaolinite in solutions of varying pH.

-influence de la concentration d'ion adsorbable :

On obtient l'isotherme suivant (fig. 25)

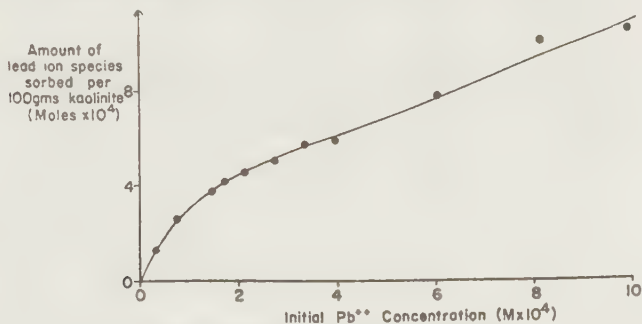


Fig. 25 Results of Table 2 shown graphically.

-influence des sels de sodium et magnésium sur l'équilibre d'adsorption : le tableau (9) montre que l'adsorption du plomb est d'autant plus forte que la concentration de ces sels est faible.

Sorbable ion species	Added electrolyte	Concentration of added electrolyte			
		10^{-1} M	10^{-2} M	10^{-3} M	10^{-4} M
		Moles of sorbate ion sorbed per 100 gm kaolinite $\times 10^4$			
Pb ⁺⁺	NaNO ₃	5,2	10,8	12,6	12,6
	Mg(NO ₃) ₂	2,4	4,1	7,2	10,7

Tableau (9) .influence du sodium et du magnésium sur l'adsorption du plomb par la kaolinite.

- influence de la concentration d'adsorbant :

On définit le facteur d'enrichissement comme le rapport de la masse des ions à la masse d'adsorbant et le rapport de la masse des ions à la masse de solvant dans la solution initiale.

Sorbable ion-species	Distilled water					10^{-1} M sodium nitrate				
	Kaolinite (gm/litre)									
	1,25	2,5	5,0	7,5	10,0	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0
Enrichment factors										
Cr ⁺⁺⁺	620	358	197	146	100	61	55	35	20	15
Fe ⁺⁺⁺	510	337	205	148	111	101	94	61	35	28
Ph ⁺⁺	413	304	182	132	103	60	60	38	29	24
Cu ⁺⁺	279	252	154	114	93	62	60	39	29	27
Ni ⁺⁺	257	190	127	96	60	15	13	9	0	0
Zn ⁺⁺	250	198	129	100	80	30	30	28	26	20
Cd ⁺⁺	276	200	141	111	87	35	27	22	19	15

Tableau (10). Influence de la concentration d'adsorbant sur l'adsorption du plomb par la kaolinite .

On remarque que de petites quantités d'adsorbant sont plus efficaces que les grandes .

- influence de la présence d'autres ions adsorbables à la même concentration :

Les résultats donnés dans le tableau (11) montrent quels ions sont préférentiellement adsorbés.

Original ion-species present $7.6 \times 10^{-5} M$	Added ion-species $7.6 \times 10^{-5} M$	Kaolinite (gm./litre)			
		1.25	2.50	3.75	5.00
		Equilibrium concentration of original ion species $M \times 10^5$			
Pb ⁺⁺	None	4.6	2.0	1.3	1.1
	UO ₂ ⁺⁺	4.9	3.7	2.8	2.2
	Cu ⁺⁺	4.9	3.3	2.4	1.8
	Fe ⁺⁺⁺	5.2	4.1	3.3	2.9
	Co ⁺⁺	4.9	3.3	2.3	1.7
	Ni ⁺⁺)				
	Cd ⁺⁺)				
	Ba ⁺⁺)	5.0	3.1	2.2	1.7
	Mg ⁺⁺)				
	Ti ⁺)				
	Na ⁺)	4.6	2.0	1.3	1.1

Tableau (11) .Influence de la présence d'autres ions adsorbables sur la fixation de plomb par la kaolinite

- influence de la présence d'autres ions adsorbables à des concentrations différentes :

Kaolinite (gm/litre)	Weight of ions (gm) sorbed per 100 gm kaolinite				Solution number
	Cu ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Zn ⁺⁺	
12.5	0.019	0.180	0.054	0.075	1
12.5	0.077	0.280	0.032	0.013	2
12.5	0.066	0.126	0.090	0.020	3
12.5	0.034	0.407	n.d.	0.027	4
25	0.013	0.116	0.041	0.061	1
25	0.058	0.200	0.031	0.011	2
25	0.044	0.075	0.086	0.019	3
25	0.027	0.295	0.008	0.029	4
37.5	0.011	0.095	0.042	0.050	1
37.5	0.047	0.148	0.030	0.009	2
37.5	0.036	0.053	0.078	0.016	3
37.5	0.021	0.254	0.008	0.026	4
50	0.009	0.077	0.039	0.040	1
50	0.043	0.123	0.024	0.008	2
50	0.029	0.042	0.064	0.013	3
50	0.019	0.191	0.008	0.022	4
Range	0.009 -	0.042 -	n.d. -	0.008 -	
	0.077	0.407	0.090	0.075	

Tableau (12).Influence de la présence d'ions adsorbables,à différentes concentrations sur la fixation du plomb par la kaolinite.

Weight of various metal ions sorbed per 100 gm kaolinite, computed from data given in Table 20.

- * Solution 1 is 100 uM with respect to Cu^{++} , 200 uM with respect to Pb^{++} , 300 uM with respect to Cd^{++} , 500 uM with respect to Zn^{++} .
- * Solution 2 is 500 uM with respect to Cu^{++} , 300 uM with respect to Pb^{++} , 200 uM with respect to Cd^{++} , 100 uM with respect to Zn^{++} .
- Solution 3 is 300 uM with respect to Cu^{++} , 100 uM with respect to Pb^{++} , 500 uM with respect to Cd^{++} , 200 uM with respect to Zn^{++} .
- Solution 4 is 200 uM with respect to Cu^{++} , 500 uM with respect to Pb^{++} , 100 uM with respect to Cd^{++} , 300 uM with respect to Zn^{++} .

On peut conclure que :

- Pb^{+2} est adsorbé préférentiellement aux autres métaux.
- l'adsorption de Pb^{+2} est d'autant plus grande que le rapport adsorbant / adsorbé est faible.
- avec la kaolinite, Cu^{+2} est presque autant adsorbé que Pb^{+2} .
- Zn^{+2} et Cd^{+2} sont faiblement adsorbés.

2.b Coefficients de sélectivité de Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ca^{+2} par rapport à la montmorillonite, illite et kaolinite (42).

Les traces de métaux s'accumulent dans les sols et les sédiments. Il est important de connaître comment ces métaux y sont distribués et quelles sont les influences réciproques qu'ils exercent les uns envers les autres, en présence d'adsorbants.

Dans le cas d'un échange de paires ioniques divalentes, Bittell et Miller donnent



La constante d'équilibre thermodynamique est donnée par :

$$K_B^A = \frac{\gamma_A(\bar{A}) \cdot \gamma_B|B|}{\gamma_B(\bar{B}) \cdot \gamma_A|A|} \quad \text{où} \quad |A| \text{ et } |B| : \text{concentration des ions}$$

γ_A, γ_B : coefficient d'activités

$(\bar{A}), (\bar{B})$: concn. sur argile.

Pour des échanges de cations divalents, en solution diluée dans un électrolyte fort, le rapport des coefficients d'activités des solutions est égal à 1. Le coefficient de sélectivité K est défini par :

$$K = \frac{X_A \cdot |B|}{X_B \cdot |A|} \quad \text{où } X_A \text{ et } X_B \text{ sont les fractions molaires des ions adsorbés.}$$

- méthode expérimentale et réactifs :

Réactifs : - montmorillonite $\phi < 2 \text{ u}$
 - kaolinite $\phi < 2 \text{ u}$
 - illite $\phi < 50 \text{ u.}$

Les argiles sont mises en présence de solutions de concentration totale en sel de 1 mM, jusqu'au moment où l'équilibre est atteint. On peut estimer

qu'il est atteint après 4 h. On centrifuge et on dose les cations dans les solutions par absorption atomique. Le rapport des ions fixés sur l'argile est déterminé à partir de la variation de concentration de la solution originale.

Les résultats obtenus sont donnés dans la figure (26) .

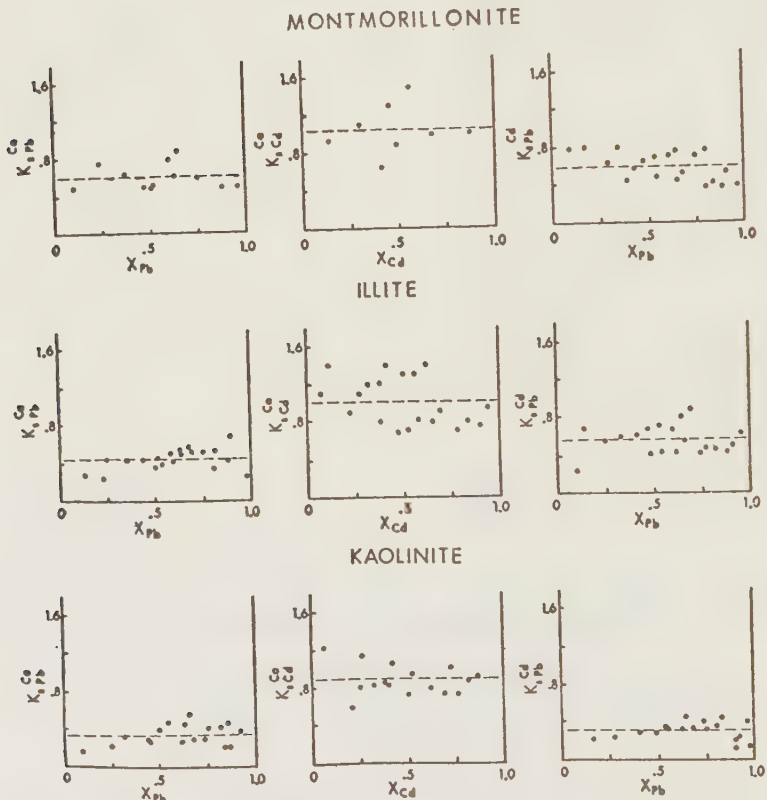


Fig. 26 —Plots of K_s versus X_i for exchanges of Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Ca^{2+} on montmorillonite, illite, and kaolinite.

- Conclusions :

- la fixation de Pb^{+2} est préférentielle par rapport à Ca^{+2} , avec les 3 argiles étudiés.

- la fixation de Pb^{+2} est aussi favorisée par rapport à Gd^{+2} .

- Gd^{+2} et Ca^{+2} ($K_{Cd}^{Ca} \sim 1$) entrent en compétition pour l'occupation des sites d'adsorption des argiles.

2.3.Sélectivité des échanges cationiques sur bentonite et sur Dowex 50.

Les échanges se font durant 24 heures par la méthode batch. La bentonite et la résine Dowex 50 sont sous forme sodique.

La concentration des cations est déterminée par titration complexométrique dans la phase surnageante (41).

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau (13).

Temperature=30--32°C. Duration=24 hours.		
Electrolytes	Extent of exchange (meq./gm.) with	
	Na--Dowex	Na--Bentonite

$AgNO_3$	3.035	0.650
$Pb(NO_3)_2$	3.794	0.650
$CuSO_4$	2.440	0.379
$BaCl_2$	3.262	0.652
$NiSO_4$	2.277	0.379
$CaCl_2$	3.162	0.414
$MgCl_2$	1.523	0.382
$MnSO_4$	1.735	0.217
$CdSO_4$	1.402	0.325
$ZnCl_2$	2.168	0.217
$HgCl_2$	1.355	0.163
$Co(NO_3)_2$	2.927	0.433
$Al(NO_3)_3$	3.305	0.654

Tableau (13)

Extent of exchange of the two ion-exchangers with cations of different valencies under room temperature equilibrium. (41)

Les sélectivités sont par ordre décroissant:

- pour Na-Dowex : $\text{Al} > \text{Pb} > \text{Ba} > \text{Ca} > \text{Ag} > \text{Co} > \text{Cu}$

$\text{Ni} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Mg} > \text{Cd} > \text{Hg}$.

- pour Na-bentonite : $\text{Al} > \text{Ag} = \text{Pb} > \text{Co} > \text{Ca} > \text{Mg}$

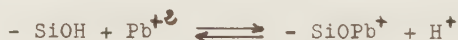
$\text{Ni} = \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Mn} = \text{Zn} > \text{Hg}$.

3. ETUDE DU SYSTEME PLOMB-BENTONITE (67)

3.1. Méthode de détermination de la constante apparente mixte:

Plusieurs modèles, dont ceux de Steger (37), Bittel (42) et Stumm (59), ont été décrits pour les silicates.

Si l'on considère les sites réactionnels comme identiques et indépendants, on peut définir une constante mixte apparente pour la réaction :



$$K^* = \frac{|-\text{SiOPb}^+| |\text{H}^+|}{|-\text{SiOH}| |\text{Pb}^{+2}|} \quad (39)$$

où $-\text{SiOPb}^+$ et SiOH représentent les concentrations équivalentes de SiOPb^+ et SiOH .

Dans cette réaction intervient la relation secondaire de protolyse des sites $-\text{SiOH}$.

Les paramètres suivants sont à mesurer pour déterminer K^* : $|\text{H}^+|$ et $|\text{Pb}^{+2}|$ sont mesurés par électrode sélective. La loi de Nernst s'applique, le potentiel mesuré est :

$$E = E'_0 + s \log |\text{Pb}^{+2}| \quad (1')$$

où $|\text{Pb}^{+2}|$ = concentration de l'ion étudié
 s = facteur $2,303 \frac{RT}{nF}$: pente de l'électrode
 E'_0 = potentiel standard de l'électrode, comprenant le terme relatif au coefficient d'activité du Pb .

- $|\text{SiOH}|$ et $|\text{SiO}'|$ interviennent car le silicate verra ses groupements SiOH plus ou moins neutralisés suivant le pH. $|\text{SiO}'|$ représente la concentration totale des groupements silanols entrant en réaction.

- $|\text{SiOPb}^+|$ est déterminé par électrode sélective au plomb. On compare à cet effet, dans des conditions identiques, une solution de plomb renfermant de la bentonite à une solution pure.

Détermination de la constante de stabilité microscopique de SiOPb^+ .

Le calcul des particules en solution pure montre que pour des $\text{pH} < 7$, le plomb ne provoque pas de phénomènes d'hydrolyse notoire si sa concentration reste faible. Dans ces conditions, la particule dominante est Pb^{+2} .

La détermination de la constante mixte apparente peut se faire à l'aide d'une fonction ayant son origine dans les équations du bilan des particules en solution. Ces équation s'écrivent :

$$|\text{SiO}'| = |\text{-SiOH}| + |\text{-SiO}^-| + |\text{-SiOPb}^+| \quad (40)$$

$$|\text{Pb}'| = |\text{-SiOPb}^+| + |\text{Pb}^{+2}| + \dots \quad (41)$$

A un pH donné, $[-SiO^-]$ et $[-SiOH]$ n'ont pas besoin d'être déterminés expérimentalement. Le degré de dissociation f des groupes silanols

$$f = \frac{[-SiO^-]}{[-SiO^-] + [-SiOH]} \quad (42)$$

suffit. A un pH donné, il est constant quelles que soient les concentrations de plomb.

En introduisant les équations du bilan des particules et f dans l'expression de la constante mixte apparente, on obtient

$$\frac{[-SiO^-]}{[-SiOPb^+]} = 1 + \frac{1}{K^*} \frac{[H^+]}{(1-f) [Pb^{2+}]} \quad (43)$$

L'avantage des électrode sélectives réside dans le fait que l'on peut mesurer in situ la concentration du plomb libre.

En mesurant alternativement le potentiel d'une solution ayant une concentration totale en plomb donnée et renfermant ou non de la bentonite, on peut déterminer la valeur

$$\alpha = [Pb'] / [Pb^{2+}] = 10^{(E' - E) / s}$$

où E' représente le potentiel de la solution pure et E celui de la solution avec la bentonite.

de telle sorte que l'équation précédente peut s'écrire

$$\frac{\frac{|\text{-SiO}'|}{|\text{Pb}'| (1 - 1/\alpha)}}{= 1 + \frac{1}{K^*} \frac{|\text{H}^+|}{(1 - f) |\text{Pb}'|}} \quad (44)$$

Tous les paramètres de cette équation sont connus ou mesurables de telle sorte que l'on peut reporter dans un graphique

$$\frac{\frac{|\text{SiO}'|}{|\text{Pb}'| (1 - 1/\alpha)}}{= f \left(\frac{|\text{H}^+|}{(1-f) |\text{Pb}'|} \right)}$$

On doit obtenir une droite dont la pente est égale à $1/K^*$.

3.2 Etude de la réaction acide - base :

La réaction secondaire intervenant dans la détermination de K^* s'écrit :



où $-\text{SiO}^-$ est considéré comme un site chargé négativement. Cette réaction est caractérisée par une constante microscopique de dissociation :

$$K' = \frac{|\text{-SiO}^-| |\text{H}^+|}{|\text{-SiOH}|} \quad (45)$$

Cette constante varie fortement avec le degré de neutralisation f .

$$K' = \frac{f}{1-f} |H^+|. \quad (46)$$

Elle est le produit de deux termes :

- la constante intrinsèque K_{int} qui est la constante de dissociation obtenue en l'absence de charge de surface.
- un facteur dû aux phénomènes électrostatiques, $\exp(F\psi_s / RT)$, où ψ_s est le potentiel de surface du colloïde.

K' s'écrit :

$$K' = K_{int} \exp(+F\psi_s / RT) \quad (47)$$

Selon Tanford (58) et Stumm (59, 60), le facteur exponentiel peut être déterminé à partir du potentiel de surface. La charge de surface peut être déterminée par titration acide base; on tire ensuite le potentiel de surface.

Connaissant la surface des particules en solution, la charge de surface σ peut être calculée par la relation:

$$\sigma = \frac{(|OH'| - |OH^-|)}{s} \cdot F \quad (48)$$

où $F = 96500$ Cb/mole

s = surface des particules en solution

$|OH'|$ = concentration totale de la base ajoutée

Le modèle de Gouy - Chapmann (59) permet de calculer le potentiel de surface ψ_s selon l'équation :

$$\psi_s = \frac{2RT}{ZF} \operatorname{arc} \sinh \frac{\sigma}{(2/\pi \cdot \epsilon_{H_2O} \cdot \epsilon_o \cdot k \cdot T \cdot C_o)^{1/2}} \quad (49)$$

où $R = 8,3 \text{ V Cb} / ^\circ\text{K mole}$

$T = \text{température } ^\circ\text{K}$

$Z = \text{charge de l'ion}$

$\epsilon_{H_2O} = \text{constante diélectrique de l'eau, } 75,8$

$\epsilon_o = \text{constante diélectrique du vide, } 8,859 \cdot 10^{-12} \text{ Cb/V.m}$

$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ V.Cb}/^\circ\text{K}$

$C_o = \text{concentration de l'électrolyte, molécules/m}^3$

Lors des titrations, la somme des concentrations $|\text{-SiOH}|$ et $|\text{-SiO}^-|$ est égale à $|\text{-SiO}'|$. En introduisant la valeur de ψ_s dans K' , on obtient :

$$|\text{H}^+| \exp(-F \psi_s / RT) = -K_{\text{int}} + \frac{K_{\text{int}} |\text{SiO}'|}{|\text{OH}'| - |\text{OH}^-|} \quad (50)$$

En reportant dans un graphique

$|\text{H}^+| \exp(-F \psi_s / RT) = f\left(\frac{1}{|\text{OH}'| - |\text{OH}^-|}\right)$, on peut déterminer K_{int} et $|\text{SiO}'|$.

3.3. Préparation des solutions colloïdales.

La bentonite solide et sèche est d'abord séparée sur un tamis. La fraction de diamètre inférieur à 32μ est conservée. Cette fraction est mise à flocculer dans un cylindre de 60 cm de haut contenant 8 l d'eau déminéralisée, bouillie, dégazée. Le système est isolé de l'atmosphère extérieure. Il est agité magnétiquement pendant trois jours. Il repose ensuite durant une semaine. La fraction surnageante est alors siphonnée dans un

erlenmeyer.

La séparation des fractions se fait comme suit:

- filtration sur gooch : on recueille la fraction de diamètre inférieur à 15 μ

- filtrations successives sous pression et sur membranes Sartorius , permettant de séparer des fractions de diamètres inférieurs à 8 μ , 5 μ , 3 μ , 2 μ , et enfin 1,2 μ . Cette dernière fraction est utilisée pour les mesures d'adsorption.

La concentration est mesurée par gravimétrie sur la fraction $\phi < 1,2 \mu$. Un aliquot est prélevé, centrifugé, puis le centrifugat est séché durant une nuit à 105°, avant d'être pesé.

3.4. Réactifs et appareillage :

- la bentonite utilisée provient de la maison Siegfried, Ph. Helv. VI-
- le millivoltmètre digital est du type Metrohm E 500
- l'enregistreur graphique, du type Metrohm E 478
- le pH - stat, du type Mtrohm E 426
- l'électrode sélective au plomb, Orion No 94-82
- l'électrode de référence est à Ag/AgCl à double pont dont le comportement externe est bouché par de l'agar-agar (2 % dans KNO_3 1 M)
- appareil à ultrafiltration et membranes filtrantes Sartorius.

3.5 Détermination de la surface spécifique de la bentonite :

Si on fait l'hypothèse d'une taille moyenne de particules de 1 μ , en connaissant la densité des particules hydratées, soit 2,72, on peut estimer une surface de $1,9 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{kg}$ de solution renfermant 0,475 g/l de bentonite.

Cependant, cette valeur est assez éloignée de celles habituellement citées dans la littérature. Aussi avons nous utilisé la méthode "au bleu de méthylène", pour déterminer la surface spécifique de notre colloïde (56).

Principe de la méthode :

Le bleu de méthylène (BM) peut réagir avec les groupes silanols selon le schéma



En estimant qu'une seule molécule de BM se fixe par site, on peut déterminer expérimentalement le nombre de sites. Sachant d'autre part que la surface projetée plane d'une molécule de bleu de méthylène est de $130 \text{ \AA}^2$, on peut calculer la surface recouverte.

Mode opératoire :

A 100 ml d'eau déminéralisée, on ajoute 2 ml de bentonite (diamètre $< 1,2 \mu$, 0,95 g/l), dans un flacon en PVC. On ajoute des solutions de BM ($2.809 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), dont les concentrations initiales introduites varient de 31 à 306 meq/100 g.

On agite manuellement de temps en temps. Après 24 h., on prélève un aliquot de chacun des flacons.

On centrifuge et on mesure la concentration de bleu de méthylène dans le surnageant, au spectrophotomètre à 665 nm

On reporte dans un graphique la concentration de bleu de méthylène fixée, en fonction de celle introduite. Le point sur la droite où s'amorce le plateau de fixation est dit point de floculation optimum. La valeur de la concentration de BM fixée en ce point, correspond à l'occupation de tous les sites de la bentonite par le BM; de là on calcule la surface.

Résultats obtenus

La figure (27) montre que le point de floculation optimum se situe à 140 meq/100g. La surface correspondante est 1100 m²/g.

La valeur obtenue est plus élevée que celle trouvée par Brindley (56), en utilisant la même méthode (743 m²/g) et que celle de Hendricks (61), 810 m²/g. Cependant, il faut noter que les bentonites ont des origines différentes et que celle que nous avons utilisée se trouvait depuis trois semaines en suspension aqueuse. On peut penser que le gonflement du silicate a atteint une valeur maximum, dans tous les cas supérieure à celle de Brindley et Hendricks. Une expérience effectuée avec de la bentonite solide, de diamètre solide inférieur à 32 μ , et sans gonflement préalable dans l'eau, nous a donné une surface spécifique de 630 m²/g. Notons aussi le large éventail des valeurs obtenues pour la capacité d'échange de la bentonite : 126 meq/100 g (Brindley, 56), 80 - 150 meq/100 g (Grim, 53), 52 - 75 meq/100 g selon le cation échangé (Bodenheimer, 57).

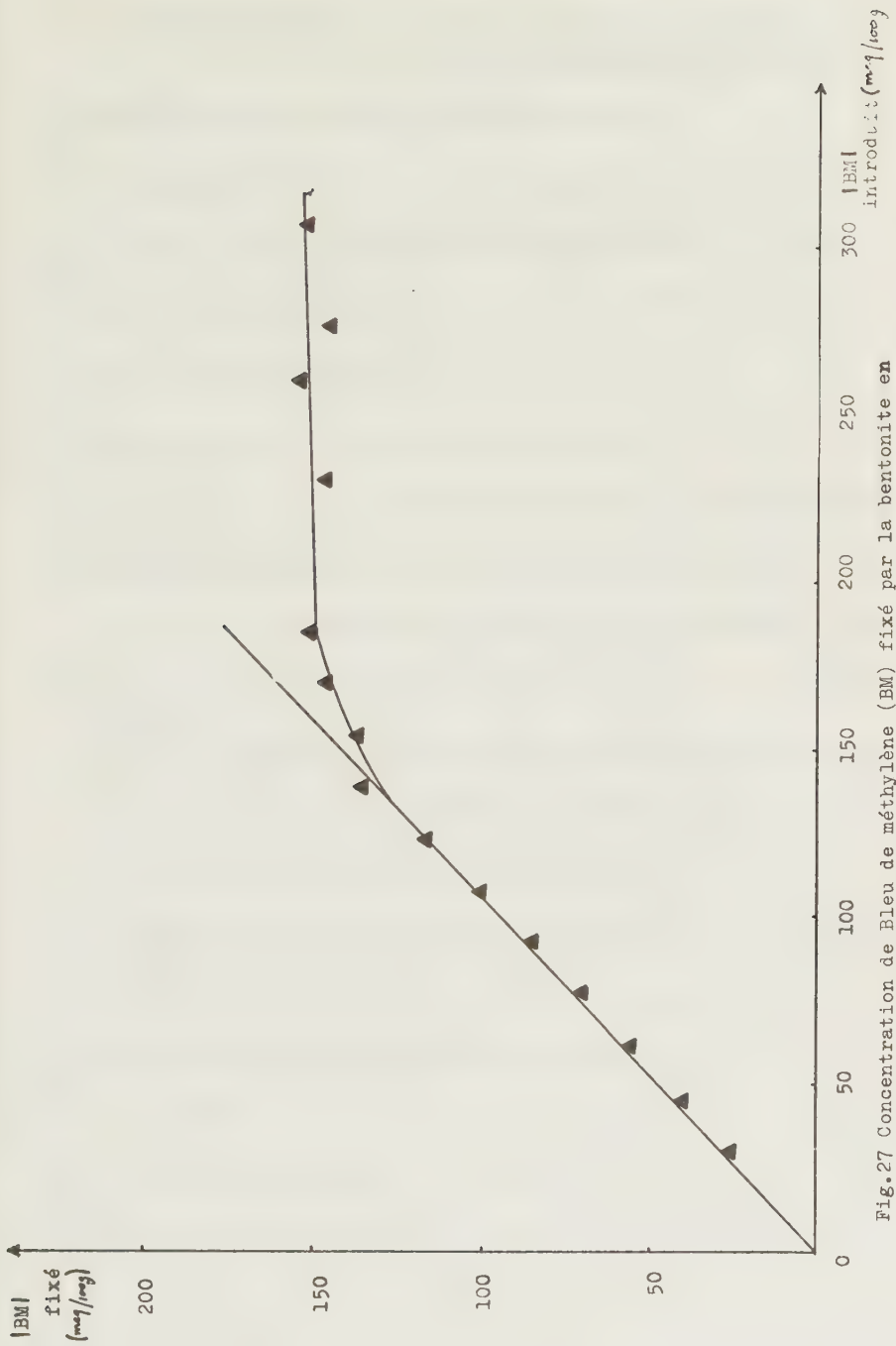


Fig. 27 Concentration de Bleu de méthylène (BM) fixé par la bentonite en fonction de celle introduite.

3.6 Conditions expérimentales générales pour l'étude du système plomb-bentonite.

Les mesures se font en cellule thermostatisée à $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Toutes les solutions sont en milieu de force ionique constante ($0,1 \text{ M KNO}_3$).

Avant chaque mesure, les solutions de KNO_3 ou de bentonite, sont amenées à un pH acide. Un courant d'azote passe dans la solution, pour éliminer CO_2 .

L'azote continue de barbotter tout au long de la mesure.

Au cours des mesures, le pH est maintenu constant, ajusté automatiquement par pH - stat, avec des solutions diluées de NaOH. Les volumes ajoutés sont faibles, n'entraînant pas de variations significatives dans la concentration du plomb ajouté à la solution.

Le mode opératoire est le suivant:

- on effectue d'abord une droite d'étalonnage, par méthode directe, pour déterminer E'_0 et S , potentiel standard et pente de l'électrode.
- on effectue au pH considéré, une portion de courbe de réponse de l'électrode, entre 10^{-7} M et 10^{-4} M , par exemple, en solution pure de KNO_3 $0,1 \text{ M}$. Cette courbe est établie par la méthode des ajouts.
- on effectue, au même pH, dans les mêmes conditions, une courbe de réponse identique, en présence de bentonite.

Les différences de potentiels, pour une même concentration ajoutée de plomb, entre les deux courbes, don-

-nent la mesure du Pb^{+2} qui est fixé sur la bentonite .

Les différences entre les volumes de soude , donnent une mesure des protons qui ont été libérés .

3.7. Résultats obtenus pour la constante acide - base :

La courbe de titration d'une solution de bentonite à 0,475 g/l par NaOH $5 \cdot 10^{-3}$ M est donnée dans la figure 29. L'équation (50) permet de calculer , $pK_{int} = 12$ et $[SiO'] = 7,7 \cdot 10^{-5}$ éq.g H^+ /l.

Le graphe de cette relation est donné dans la figure (28). Cette courbe montre que la relation (50) n'est pas linéaire . Il se superpose vraisemblablement au phénomène décrit un ou plusieurs phénomènes supplémentaires qu'on peut attribuer à la solubilité du silicate en milieu alcalin et aux interactions des différents types de sites actifs comme SiOH et AlOH . Ce dernier n'a pas été pris en considération pour l'élaboration du modèle .

Le modèle proposé est une approximation assez grossière . En effet on peut penser qu'au point de charge zéro les sites actifs SiOH et AlOH ont un comportement différent du point de vue acide - base . On devrait s'attendre alors à trouver deux valeurs pour pK_{int} . Le modèle proposé ne permet pas cette distinction fine . Il ne permet pas non plus de justifier la valeur élevée de pK_{int} , mais faute de preuves contraires, force nous est de ne pas la rejeter.

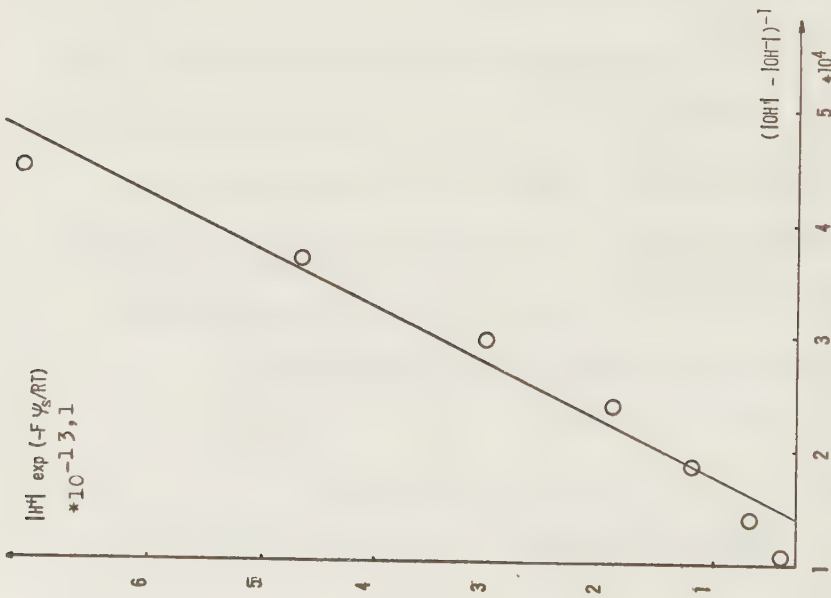


Fig. 28 Modèle de Gouye-Chapmann. Détermination de K_{int} et $[S10]$ d'après une titration acide-base de la fig. 29

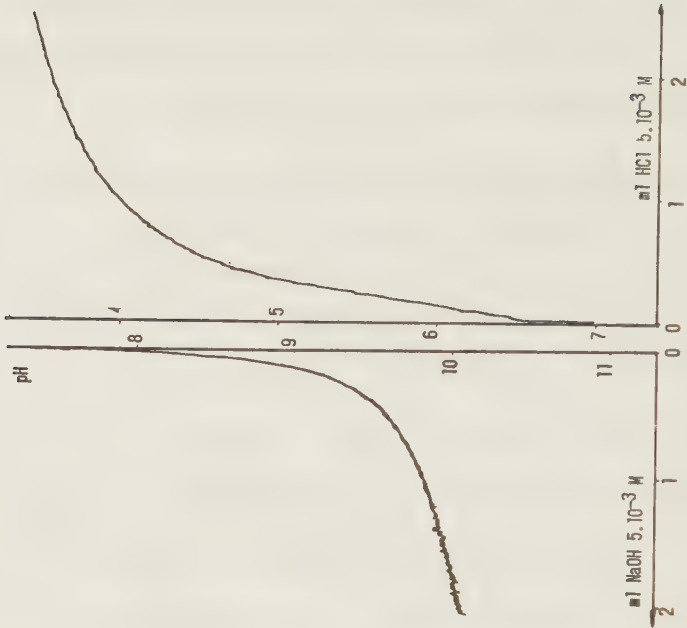


Fig. 29 Titration d'une solution de bentonite (0,475 g/l) par NaOH et HCl. Solution décarbonatée, force ionique variable. Température : 25 °C

Les valeurs de K_{int} et $|\text{SiO}'|$ ont été déterminées pour des $\text{pH} < 9,5$ afin de minimiser les effets de dissolution de la bentonite.

Dans les conditions expérimentales de pH, compris entre 6 et 8, on peut considérer que la concentration de groupements silanols sous forme $|\text{-SiO}^-|$ est négligeable vis à vis de $|\text{-SiO}'|$. Les courbes de neutralisation par NaOH et HCl (fig. 29) montrent que cette approximation est valable. En ajoutant NaOH il se forme SiO^- et en ajoutant HCl, il se forme $-\text{SiOH}_2^+$. Le degré de dissociation f est voisin de 0.

3.8. Etude du nombre de formation.

Afin d'écrire correctement l'expression de la constante d'équilibre K^* (équation 37), il est nécessaire de connaître la nombre de groupements silanols qui réagissent avec chacune des particules de plomb (II).

Pour cela, on définit le nombre de formation $\bar{n}_{\text{Pb}}$ comme étant le rapport :

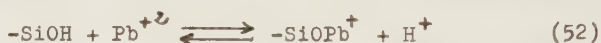
$$\bar{n}_{\text{Pb}} = \frac{\sum_i |(-\text{SiO})_i^{\text{Pb}(2-i)+}|}{|\text{Pb}'|} \quad (51)$$

où $|\text{Pb}'|$ représente la concentration totale de plomb (II)

$\sum_i |(-\text{SiO})_i^{\text{Pb}(2-i)+}|$ la concentration équivalente

de sites ayant réagi avec le plomb.

On mesure indirectement le nombre de liaisons $-\text{SiOPb}^+$ formées en dosant la quantité de protons libérés lors de la réaction :



La fraction dissociée f permet de connaître quelle quantité de groupements $-\text{SiO}^-$ réagit avec Pb^{+2} sans libérer de protons.

La figure (30) donne l'évolution de $\bar{n}_{\text{Pb}}$ en fonction de $-\log |\text{Pb}'|$. Pour les conditions expérimentales $|\text{Pb}'| > 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, la fonction est toujours inférieure à 1, ce qui implique qu'un seul Pb(II) se fixe par site.

3.9. Résultats obtenus pour la constante mixte et pour la constante de stabilité microscopique :

La figure (32) donne les résultats obtenus pour les pH de 6.0, 6.3 et 7.0. La dispersion des points est élevée. Elle augmente quand on s'éloigne de l'origine, c'est-à-dire pour des concentrations en plomb décroissantes. α est la principale source d'erreur.

En effet, on montre qu'une erreur de mesure sur le potentiel de 1 mV provoque une erreur de 8,1 % sur la concentration et qu'une erreur de 1 mV sur la pente en provoque une de 13 % sur la concentration. Dans la mesure de α les erreurs sur E' et E s'additionnent.

Les résultats pour les différents pH étudiés sont donnés dans la table 14.

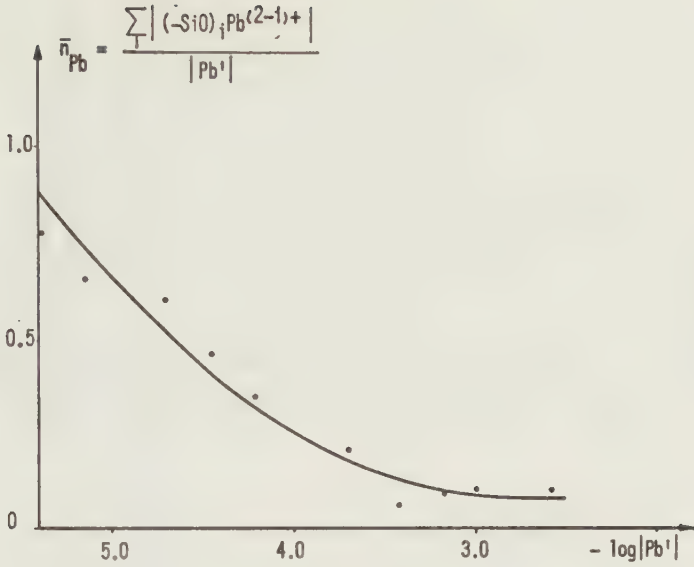


Fig 30 Nombre de formation en fonction de $-\log |Pb^{+}|$.
Force ionique : 0,1 M KNO_3 . Température : 25 °C.

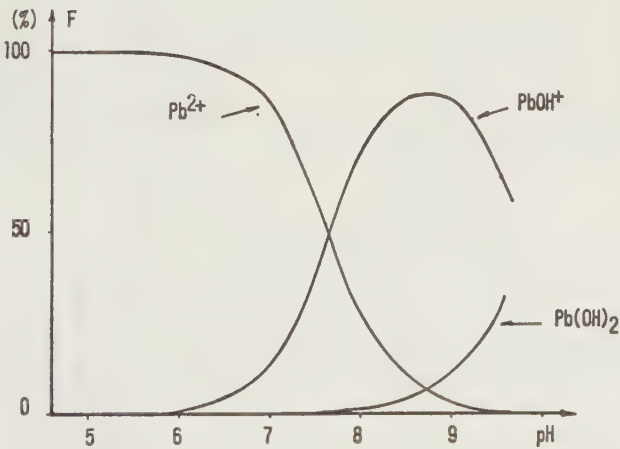
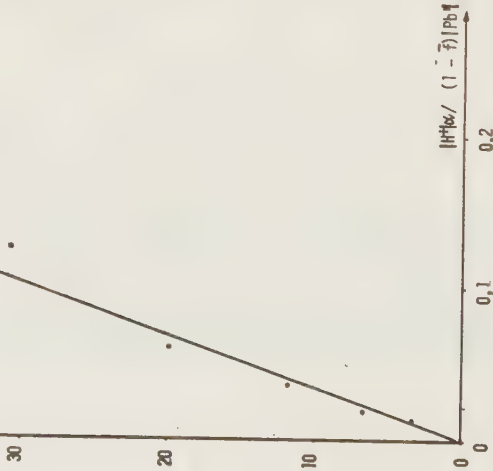


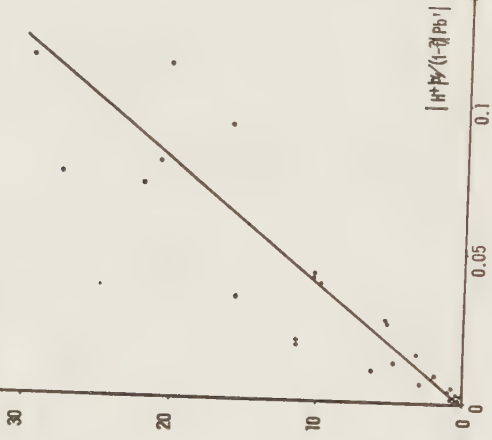
Fig 31 Fraction F des espèces hydrolysées du plomb en fonction du pH

$$\frac{[S^{10}]}{[Pb] \cdot (1 - 1/\alpha)}$$



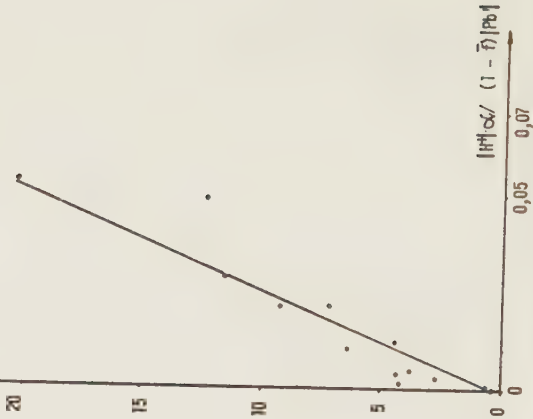
A) Détermination de la constante mixte apparente, K^* , du système plomb-proton-bentonite au pH = 6,0.
Force ionique : 0,1 M KNO_3 .
Température : 25 °C.

$$\frac{[S^{10}]}{[Pb] \cdot (1 - 1/\alpha)}$$



B) Détermination de la constante mixte apparente, K^* , du système plomb-proton-bentonite, pH = 6,3.
Force ionique : 0,1 M KNO_3 .
Température : 25 °C.

$$\frac{[S^{10}]}{[Pb] \cdot (1 - 1/\alpha)}$$



C) Détermination de la constante mixte apparente, K^* , du système plomb-proton-bentonite, au pH = 7,0.
Force ionique : 0,1 M KNO_3 .
Température : 25 °C.

E.g. 82

pH	- log K*
6.0	2.42
6.3	2.37
7.0	2.55

Tableau 14 . Valeurs du log de la constante mixte ,
à différents pH .

On voit que les constantes sont indépendantes du pH. La valeur moyenne de $-\log K^* = 2,44$ permet de calculer la constante de stabilité microscopique au point de charge zéro du silicate, c'est-à-dire pour $pK' = pK_{int} = 12$

$$K = \frac{|\text{SiOPb}^+|}{|\text{SiO}^-| |\text{Pb}^+|} = K^* / K' = 10^{9,56} \quad (53)$$

3.10 Variation du taux de rétention en fonction de la concentration totale en plomb.

La figure 33 donne la valeur du taux de rétention du plomb en fonction de $\log |\text{Pb}'|$ à des pH donnés.

Pour une concentration totale de plomb de 10^{-4} M, il est voisin de 1. L'échelle donnant la fraction du plomb retenu permet de faire une comparaison avec α .

Pour une même concentration totale de plomb, le taux de rétention augmente considérablement avec le pH et d'une manière analogue à la fraction de PbOH^+ en solution de telle sorte que l'hypothèse de PbOH^+ comme particule sorbée doit être faite. Des mesures de charge de surface permettraient de confirmer ou non cette hypothèse.

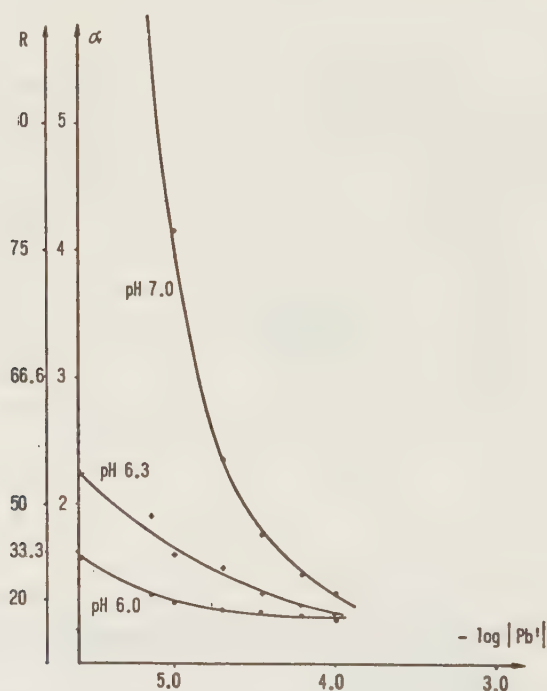


Fig. 33 Taux de complexation $\alpha = |Pb^+|/|Pb^{2+}|$

Fraction sorbée R (%)

Force ionique : 0,1 M KNO_3

Température : 25 °C

CONCLUSION

La valeur obtenue pour la constante mixte apparente K^* ($3,6.10^{-3}$) permet de dire que la constante de stabilité du groupement SiOPb^+ est très élevée ($\text{pK stabilité} = 9,56$)

Il serait possible d'envisager l'utilisation de la bentonite colloïdale pour éliminer les traces de plomb dans les eaux. Toutefois, l'effet des matières organiques, qui n'a pas été étudié ici, permettrait de prévoir avec plus de certitude, si la bentonite est susceptible d'éliminer le plomb dans les eaux résiduelles.

Signalons aussi que le modèle proposé n'est pas universel, puisque les substitutions dans la maille de la bentonite peuvent être différentes d'une bentonite à l'autre et modifier ainsi les propriétés de ce silicate; la mesure de la surface spécifique en est un exemple.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons cerné d'un peu plus près le mécanisme de réponse de l'électrode sélective au plomb, en particulier dans le domaine de la limite de sensibilité. Nous avons tenté de vérifier, pas à pas, toutes les hypothèses, ce qui ne s'était pas fait auparavant. La réponse de l'électrode dans le domaine des concentrations élevées met en évidence l'influence de la force ionique. Elle se manifeste d'abord par une variation de γ , coefficient d'activité, puis par une variation des potentiels de jonction.

Nous n'avons pas procédé à des dosages directs dans divers milieux naturels, au sens analytique classique du terme, vu la limite de sensibilité relativement élevée des électrodes sélectives. Par contre, la connaissance du comportement de l'électrode sélective au plomb dans des milieux complexes en équilibre, nous a permis d'élaborer un modèle pour la rétention du plomb par un silicate naturel, la bentonite. Pour avoir une portée plus générale, le modèle demande à être complété par des travaux portant sur d'autres silicates, comme la kaolinite - travaux en cours - et sur l'influence des matières organiques.

RESUME

Le comportement de l'électrode sélective au plomb a été étudié dans ce travail. Les différentes études entreprises sont résumées ci-après :

-Réponse de l'électrode :

L'électrode sélective au plomb présente une réponse nernstienne de 10^{-6} à 10^{-1} M par la méthode directe et de 10^{-5} à 10^{-1} M (électrode Orion), 10^{-6} à 10^{-1} M (électrode Tacussel), par la méthode des ajouts. Les études entreprises pour déterminer les facteurs limitant la sensibilité des électrodes permettent de dire:

- que la solubilité de la membrane n'est pas le seul phénomène dont il faut tenir compte; on ne retrouve en effet pas le produit ionique du sulfure de plomb en solution pure .

- que l'adsorption à la surface du cristal joue un rôle important dans le phénomène limitatif de l'électrode Tacussel . Les paramètres , K_a , Γ , c' , constante d'équilibre de l'adsorption, fraction recouverte et concentration des impuretés , respectivement, ont été calculés .

Ils sont en accord avec l'image classique que l'on se fait du phénomène de l'adsorption.

-Application de l'électrode sélective au plomb à la détermination de constantes d'équilibre:

Quelques mesures de solubilités de composés peu solubles du plomb , ont d'abord été effectuées, en utilisant la méthode de Gran. Les équilibres plomb-halogénures ont été étudiés , à l'aide de deux électrodes sélectives, l'une répondant au plomb, l'autre à l'halogénure. Les produits ioniques et les constantes de formation des complexes 1:1 ont été mesurés. Les produits ioniques valent: $(3,2 \pm 0,1)10^{-7}$, $(2,6 \pm 0,1)10^{-4}$, $(4,7 \pm 0,3)10^{-5}$, $(4,2 \pm 0,4)10^{-9}$ pour les fluorure , chlorure , bromure et iode respectivement , en milieu 0,1 M KNO_3 . Les constantes β valent, pour les mêmes systèmes 36,4 à 53,2 ; 6,6 ; 28 à 35 ; 155 à 326 .

Ces valeurs confirment les données thermodynamiques de la littérature.

-Application de l'électrode sélective au plomb à l'étude de l'équilibre plomb-hydroxyde :

A l'aide d'une électrode sélective au plomb et d'une électrode de pH , les valeurs des constantes β_1 ($\sim 5.10^6$) et β_2 ($\sim 1,1.10^{12}$) des complexes $PbOH^+$ et $Pb(OH)_2$, et le produit ionique $(1,7 \pm 0,4)10^{-19}$ de $Pb(OH)_2$ ont été déterminés. La formation de complexes polynucléaires a été mise en évidence. La constante β_{44} du complexe $Pb_4(OH)_4^{+4}$ vaut : 10^{-19} env.

-Application de l'électrode sélective au plomb à l'étude de la fixation du plomb par la bentonite:

L'électrode sélective ayant été appliquée avec succès à l'étude d'équilibres chimiques , il est possible de faire un essai de modèle de la rétention du plomb(II) par un silicate naturel , la bentonite. A cet effet la surface spécifique de la bentonite hydratée a été mesurée par la méthode au bleu de méthylène ($1100 \text{ m}^2/\text{g}$) La constante acide base intrinsèque a été déterminée par titration acide-base ($pK_{\text{int}}=12$) . L'étude du nombre de formation permet de dire qu'un seul ion Pb^{+2} se fixe par site . La constante d'équilibre de la réaction :



a été calculée à différents pH . Elle est indépendante du pH et vaut $10^{-2,4}$.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Hiroshi Hirata &
Kenji Date Anal. Chem. 43(2), 279-81, 1971
- (2) Hiroshi Hirata &
Kenji Higashiyama . . . Anal. Chem. Acta 54(1971), 415-22
- (3) Hiroshi Hirata &
Kenji Higashimaya . . . Bull. Chem. Soc. Japan 44, 2420-
23, 1971
- (4) M. Mascini & A. Liberti Anal. Chim. Acta. 60, (1972),
405-12
- (5) T. Anfält & D. Jagner Anal. Chim. Acta. 56 (1971),
477-81
- (6) J. Ruzicka & C.G. Lomm Anal.Chim.Acta 53 (1971), 206-
207
- (7) E.H. Hausen &
J. Ruzicka Anal. Chim. Acta. 72 (1974),
365-373
- (8) Hiroshi Hirata &
K. Higashiyama Anal. Chim. Acta. 57 (1971),
476-477
- (9) J.D. Czaban &
G.A. Rechnitz Anal. Chim. 45(3), 471-474, 1973
- (10) J. Ruzicka &
J. Chr. Tjell Anal.Chim. Acta. 49 (1970),
346-348
- (11) J. Ruzicka &
J. Chr. Tjell Anal.Chim. Acta. 51 (1970),
1-19
- (12) Michael Sharp Anal. Chim. Acta 59 (1972),
137-142
- (13) S. Lal & G.D. Christian Anal. Chim. Acta. 52 (1970),
41-46
- (14) R.A. Durst (Ed) Ion Selective Electrodes
N.B.S. Special Publication
No 314

- (15) G.J. Moody &
J.D.R. Thomas Selective ion sensitive elec-
trodes, Merrow, 1971
- (16) Elizabeth Baumann Anal. Chim. Acta 54 (1971),
189-197
- (17) N. Parthasarathy, J. Buffle, J.C. Landry, C. Birraux,
J.F. Monn, M.C. Arrigo, W. Haerdi
Chimia, 27 (7), 368-371, 1973
- (18) J.J. Lingane Anal. Chim. 39 (1967), 881
- (19) R.P. Buck Anal. Chim. Acta. 40 (1968),
1432
- (20) J. Ruzicka & C.G. Lamm Anal. Chim. Acta. 54,1 (1971)
- (21) N. Parthasarathy,
J. Buffle, D. Monnier Anal. Chim. Acta. 68,185 (1974)
- (22) N. Parthasarathy,
J. Buffle, D. Monnier Anal. Chim. Acta. 68,253 (1974)
- (23) E. Gardner &
G.H. Nancollas Anal. Chem., 42(7), 794-795
(1970)
- (24) Hefter G. Electroanal. Chem. Interfacial
Electrochem. 1972, 39 (2)
345-355
- (25) J.W. Ross & M.S. Frant Anal. Chem. 41(7), 967-969,
1969
- (26) W. Selig Mikrochimica Acta, 1970,
168-75
- (27) W. Selig Mikrochimical Journal, 15,
452-458, (1970)
- (28) W. Selig Mikrochimica Acta, 1970, 564-71
- (29) M. Young, J. Driscoll,
K. Mahoney Anal. Chem. 45(13), 2283-4,
1973
- (30) G.A. Rechnitz &
N.C. Kenny Analytical Letters 3(5),
259-271, (1970)
- (31) C. Harzdorf Fresenius' Z. Anal. Chem. 1972,
262(3), 167-70

- (32) Majer, Vesely, Stulik Analytical Letters, 6(6),
577-584, (1973)
- (33) L.B. Sillen &
A.E. Martell Stability constant, Spec. Publ.
No 17. The Chemical Society
London, 1964; No 25. The Chemical Society London, 1971.
- (34) G. Gran Analyst, 77, 661 (1952)
- (35) M. Bond & G. Hefter . . Inorganic Chemistry 9, No 5,
1020-23 (1970)
- (36) Beevers J.R. A chemical investigation into
the role of sorption process
in ore genesis. Department of
National Development - Bureau
of Mineral Resources Geology
and Geophysics. Australia.
Report. 106 (1966)
- (37) Steger H.F. Clays and clay Minerals 21,
429-36 (1973)
- (38) Dugger D.L., Stauton J.H., Irby B.N., Mc. Connel B.L.,
Cummings W.W., and Maatman R.W.
J. Phys. Chem. 68, 757-60 (1964)
- (39) Shan R.K., Soni K.P.,
Oza B.N. J. Indian Chem. Soc. 51, 390-
392, (1974)
- (40) Hildebraud E.E. &
Blum W.E. Naturwissenschaften 61(4), 169
(1974)
- (41) Mitra N.K., Biswas S.K.
and Mukherjee M. Indian Ceram. 14, 128-31 (1969)
- (42) Bittel J.E. &
Miller R.J. J. Environ. Quality 3, 250-3
(1974)
- (43) Fertl W. & F.W. Jessen Clays and clay Minerals 17,
1-8, (1969)
- (44) El Sayed H., Burau R.G.
& Babcock K.L. Soil. Sci. Amer. Proc. 34,
397-400, (1970)

- (45) El Sayed H., Burau R. G.
& Babcock K.L. Soil. Sci. Amer. Proc. 35,
571-574, (1971)
- (46) M.H. Nafady & Lamm C.G. Agrochimica 16(4-5), 402-407
(1972)
- (47) N. Riemer & Toth S.J. J. Amer. Water Works Assn, 1970
62(3), 195-197
- (48) S.P. Mitra &
Dharam Prakash Proc. Natl Acad. Sci. India
24A, II, 176-81 (1955)
- (49) Heydemann Annerose . . . Geochim. Cosmochim. Acta.,
15, 305-329 (1959)
- (50) Payne K. &
Pickering W.F. Air, Water and Soil Pollution 5,
63-69 (1975)
- (51) Wakatsuki T., Furakawa H.
& Kawaguchi K. Soil Sci. Plant, Nutr. 21(4),
351-360 (1975)
- (52) Knight Beutonite Eng. Mining. J.
66, 491 (1898)
- (53) R.E. Grim Applied Clay Mineralogy.
Mc. Graw Hill Book Co
New-York, 1962
- (54) Hewett J. Wash Acad. Sci. 7, 196-198
(1917)
- (55) Ross & Shannon J. Amer. Ceram. Soc. 9,
77-96 (1926)
- (56) Hang P.T. &
Brindley G.W. Clays and Clay Minerals 18,
203-212 (1970)
- (57) Bodenheimer W. &
Heller L. Israel Journal of Chemistry 6,
307-314 (1968)
- (58) Tanford C. Physical Chemistry of Macro-
molecules J. Wiley 1961

- (59) Stumm W., Huang C.P. &
Jenkins S.R.Croat. Chem. Acta, 42,
223-244 (1970)
- (60) Stumm W. & Morgan J. . . .Aquatic Chemistry, Wiley In-
terscience 1970
- (61) Dyal R.S. &
Hendricks S.F.Soil. Sci. 62, 421-432 (1950)
- (62) Szczepaniak W.,
Malicka J. & Ren K. . . .Chem. Anal. (Warsaw) 20,
- (63) C; Birraux, J.Cl. Landry, W. Haerdi
Anal.Chim;Acta sous presse
- (64) A.Olin Acta chemica Scandinavica 14(1), 126-150 (1960)
- (65) A.Olin Acta Chemica Scandinavica 14(4), 814-822 (1960)
- (66) B.Carell &
A.Olin Acta Chemica Scandinavica 16(10), 2350-56 (1962)
- (67) J.Cl; Landry, C. Birraux
et W. Haerdi Trav.chim.aliment.hyg. 67, 62 - 70 (1976)

